



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Dirección General de Estudios de Posgrado
Facultad de Química e Ingeniería Química
Unidad de Posgrado

**Estudio de catalizadores del sistema Ni-Fe soportado
en aerosil en la reacción de hidrogenación del aceite de
Sacha Inchi**

TESIS

Para optar el Grado Académico de Magíster en Química con
mención en Fisicoquímica

AUTOR

Luis Alberto PAREDES MEDINA

ASESOR

Dra. Thais Cleofe LINARES FUENTES

Lima, Perú

2018



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Paredes, L. (2018). *Estudio de catalizadores del sistema Ni-Fe soportado en aerosil en la reacción de hidrogenación del aceite de Sacha Inchi*. Tesis para optar grado de Magíster en Química con mención en Fisicoquímica. Unidad de Posgrado, Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.

HOJA DE METADATOS COMPLEMENTARIO

Código Orcid del autor: No tiene

Código Orcid del asesor o asesores: 0000-0002-1207-2584

DNI del autor: 25759912

Grupo de investigación: Grupo de investigación de catálisis

Instituto que financia parcial o totalmente la investigación: Autofinanciado - Grupo de investigación de catálisis.

Ubicación geográfica donde se desarrolló la investigación. Debe incluir la localidad y coordenadas geográficas: Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Avenida Venezuela s/n.

Año o rango de años que la investigación abarcó: 01/04/2010 al 24/05/2018



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

VICEDECANATO DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

Calle Germán Amezaga N° 375 - Ciudad Universitaria, Teléfono 619-7000 anexo 1204 - Lima 1 - Perú

"Año del Diálogo y la Reconciliación Nacional"

"Decenio de la Igualdad de Oportunidades para mujeres y hombres"

UNIDAD DE POSGRADO

**ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS DE
GRADO ACADÉMICO DE MAGÍSTER**

A los once días del mes de diciembre del año dos mil dieciocho, a las 11:00 horas en el auditorio GASTÓN PONS MUZZO de la Facultad de Química e Ingeniería Química, se reunió el Jurado de Tesis presidido por el Dr. C. J. Alberto Garrido Schaeffer, el Dr. Eduardo Montoya Rossi, la Dra. Thais Cleofe Linares Fuentes, el Mg. Manuel Exaltación Béjar Ramos y la Mg. Elizabeth Deza Martí, para calificar la sustentación de la tesis titulada: **ESTUDIO DE CATALIZADORES DEL SISTEMA Ni-Fe SOPORTADO EN AEROSIL EN LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DEL ACEITE DE SACHA INCHI**, presentado por el Quím. Luis Alberto Paredes Medina para optar el Grado Académico de Magíster en Química con mención en Fisicoquímica.

Hecha la exposición y absueltas las preguntas formuladas por el jurado, éste acordó la siguiente calificación de acuerdo a lo establecido por el Art. 61 del Reglamento General de Estudios de Posgrado, aprobado por R.R. N° 00301-R-09 del 22 de enero del 2009:

Quince (15) - Bueno

Habiendo sido aprobada la sustentación de la tesis, el Jurado recomendó que la Facultad proponga que se le otorgue el Grado Académico de Magíster en Química con mención en Fisicoquímica, al Quím. Luis Alberto Paredes Medina.

El acto académico de sustentación concluyó a las: 13 horas.

Mg. Manuel Exaltación Béjar Ramos

Miembro

Mg. Elizabeth Deza Martí

Miembro

Dra. Thais Cleofe Linares Fuentes

Asesora

Dr. Eduardo Montoya Rossi

Miembro

Dr. C. J. Alberto Garrido Schaeffer

Presidente

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a mi hija Ángela Alondra Paredes García,
por su cariño incondicional.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesora Dra. Thais Linares Fuentes por su dirección y apoyo constante que han permitido lograr los objetivos que se trazaron para la realización del presente trabajo.

Al Dr. Alberto Garrido Schaeffer por su gran ayuda y consideración.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN

ABSTRACT

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Situación Problemática	1
1.2. Formulación del Problema	4
1.3. Justificación Teórica	4
1.4. Justificación Práctica	7
1.5. Objetivos.....	9
1.5.1. Objetivo General	9
1.5.2. Objetivos Específicos.....	9
2. MARCO TEÓRICO	10
2.1. Marco Epistemológico de la Investigación	10
2.2. Bases Teóricas.....	16
2.2.1. Catalizador.....	16
2.2.2. Catalizadores Soportados	17
2.2.3. Composición del Catalizador.....	18
2.2.3.1. Agente Activo	19
2.2.3.1.1. Forma y Tamaño de la Partícula Metálica	19
2.2.3.2. Soporte	20
2.2.3.3. Promotores.....	21
2.2.4. Tipos y Clasificación	22
2.2.5. Catálisis por Metales.....	22
2.2.6. Naturaleza y Composición de Soportes	22

2.2.6.1. Alúmina	23
2.2.6.2. Silica SiO ₂	25
2.2.7. Reacciones de Hidrogenación	26
2.2.7.1. Mecanismo de la Hidrogenación Catalítica.....	27
2.2.8. Pretratamiento del Catalizador	30
2.2.9. Efectos de las Variables de Reacción	30
2.2.9.1. Temperatura.....	31
2.2.9.2. Presión de Hidrogeno.....	31
2.2.10. Hidrogenación de Aceites y Grasas	31
2.2.11. Síntesis de Catalizadores.....	32
2.2.11.1. Métodos de Preparación de Catalizadores	33
2.2.11.1.1. Precipitación – Deposición	34
2.2.11.1.2. Impregnación.....	34
2.2.12. Caracterización de Catalizadores.....	35
2.2.12.1. Composición Química y Estructura	35
2.2.12.2. Textura y Propiedades Mecánicas	35
2.2.12.3. Actividad Catalítica	36
2.2.13. Medida de Actividad del Catalizador	36
2.3. Mecanismo de Hidrogenación de los dobles enlaces.....	37
2.4. Antecedentes de la Investigación.....	39
 3. METODOLOGÍA	 46
3.1. Método de Preparación de Catalizadores	46
3.1.1. Reactivos y Materiales	47
3.1.2. Preparación de Catalizadores	47
3.1.3. Reducción de los Catalizadores	48
3.2. Análisis de Caracterización.....	52
3.2.1. Espectroscopia de Absorción Atómica	52
3.2.2. Difracción de Rayos X.....	55
3.2.3. Microscopia Electrónica de Transmisión	56

3.2.4. Reducción a Temperatura Programada	57
3.2.5. Isotherma de Adsorción de N ₂ a 77K	59
3.2.5.1. Ecuación de Dubinin Radushkevish	60
3.3. Medida de Actividad de los Catalizadores.....	63
3.3.1. Perfil de Ácidos Grasos de Aceite de Sacha Inchi.....	63
3.3.2. Procedimiento para Analizar la Actividad de los Catalizadores	64
3.3.3. Índice de Yodo	66
3.3.4. Composición de Ácidos Grasos	67
 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	 69
4.1. Presentación de Resultados	69
4.1.1. Espectroscopia de Absorción Atómica	69
4.1.2. Difracción de Rayos X.....	71
4.1.3. Microscopia Electrónica de Transmisión	73
4.1.4. Reducción a Temperatura Programada	77
4.1.5. Isotherma de Adsorción de N ₂ a 77 K	78
4.1.6. Análisis de Actividad de Catalizadores.....	89
4.1.6.1. Índice de Yodo	89
4.1.6.2. Composición de Ácidos Grasos.....	91
4.2. Hipótesis General	97
4.2.1. Hipótesis Específica.....	97
4.3. Análisis, Interpretación y Discusión de Resultados	98
4.3.1. Caracterización de los Catalizadores	98
4.3.1.1. Espectroscopia de Absorción Atómica	98
4.3.1.2. Difracción de Rayos X.....	98
4.3.1.3. Microscopia Electrónica de Transmisión	99
4.3.1.4. Reducción a Temperatura Programada.....	100
4.3.1.5. Isotherma de Adsorción de N ₂ a 77 K.....	102
4.3.2. Análisis de Actividad de Catalizadores.....	104
4.3.2.1. Índice de Yodo	104
4.3.2.2. Composición de ácidos grasos.....	105

5. CONCLUSIONES	106
6. RECOMENDACIONES	108
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	109
8. APÉNDICE.....	119

LISTA DE CONTENIDOS DE FIGURAS

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Mecanismo de desactivación de un catalizador soportado	18
2.2. Dependencia de la cantidad de acidez superficial de alúmina en función de la temperatura de calcinación para los siguientes valores de H_o : a, $H_o < +3,3$; b, $H_o < +1,5$; c, $H_o < -3,0$; d, $H_o < 5,6$	24
2.3. Mecanismo Horiuty- Polanyi para la hidrogenación de enlaces etilénicos.....	28
2.4. Mecanismo Chatt-Dewar-Duncanson de ruptura C=C y H-H.....	29
2.5. Hidrogenación de ácidos grasos con catalizador de Ni	32
2.6. Mecanismo de Hidrogenación de los dobles enlaces.....	38

3. METODOLOGÍA

3.1. Esquema del sistema utilizado para la reducción de los catalizadores.....	49
3.2. Diagrama de flujo para la síntesis de catalizadores. Impregnación de nitrato de hierro	50
3.3. Diagrama de flujo para la síntesis de catalizadores. Impregnación de nitrato de níquel	51
3.4. Esquema de los componentes principales de un espectrómetro de absorción	53
3.5. Equipo de absorción atómica. AAnalyst 400. Perkin Elmer.....	54
3.6. Difracción de Rayos X producida por los planos de un cristal.....	55
3.7. Equipo de microscopia electrónica de transmisión	57
3.8. Esquema de reducción a temperatura programada	58
3.9. Ejemplo de un ploteo de Dubinin – Radushkevich	61
3.10. Esquema del sistema utilizado para el análisis de Actividad de los catalizadores.....	65

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Difractogramas de catalizadores soportados sobre aerosil con fracción molar entre 0 y 1 con respecto al níquel.....	71
4.2. Imagen TEM del catalizador 1.0 (Ni/(Ni+Fe))/aerosil (17K).....	73
4.3. Imagen TEM del catalizador 0.75 (Ni/(Ni+Fe))/aerosil.....	74
4.4. Imagen TEM del catalizador 0.5 (Ni/(Ni+Fe))/aerosil (17K).....	74
4.5. Imagen TEM del catalizador 0.25 (Ni/(Ni+Fe))/aerosil (17K).....	75
4.6. Imagen TEM del catalizador 0.0 (Ni/(Ni+Fe))/aerosil (17K).....	76
4.7. Imagen TEM del soporte..	76
4.8. Reducción a Temperatura Programada de los catalizadores soportados sobre aerosil con fracción molar entre 0 y 1 con respecto al níquel	77
4.9. Isoterma de adsorción de N ₂ a 77 K de catalizador 1 (Ni/(Ni+Fe))/SiO ₂	78
4.10. Gráfica BET de catalizador 1 (Ni/(Ni+Fe))/SiO ₂	79
4.11. Gráfica Dubinin Radushkevich de catalizador 1 (Ni/(Ni+Fe))/SiO ₂	79
4.12. Isoterma de adsorción de N ₂ a 77 K de catalizador 0.75 (Ni/(Ni+Fe))/SiO ₂	80
4.13. Gráfica BET de catalizador 0.75 (Ni/(Ni+Fe))/SiO ₂	80
4.14. Gráfica Dubinin Radushkevich de catalizador 0.75 (Ni/(Ni+Fe))/SiO ₂	81
4.15. Isoterma de adsorción de N ₂ a 77 K de catalizador 0.50 (Ni/(Ni+Fe))/SiO ₂ ..	82
4.16. Gráfica BET de catalizador 0.50 (Ni/(Ni+Fe))/SiO ₂	82
4.17. Gráfica Dubinin Radushkevich de catalizador 0.50 (Ni/(Ni+Fe))/SiO ₂	83
4.18. Isoterma de adsorción de N ₂ a 77 K de catalizador 0.25 (Ni/(Ni+Fe))/SiO ₂ ...	84
4.19. Gráfica BET de catalizador 0.25 (Ni/(Ni+Fe))/SiO ₂	84
4.20. Gráfica Dubinin Radushkevich de catalizador 0.25 (Ni/(Ni+Fe))/SiO ₂	85
4.21. Isoterma de adsorción de N ₂ a 77 K de catalizador 0.0 (Ni/(Ni+Fe))/SiO ₂	86
4.22. Gráfica BET de catalizador 0.00 (Ni/(Ni+Fe))/SiO ₂	86
4.23. Gráfica Dubinin Radushkevich de catalizador 0.0 (Ni/(Ni+Fe))/SiO ₂	87
4.24. Actividad de los catalizadores del sistema Ni-Fe soportados sobre aerosil a 4 horas de hidrogenación	90
4.25. Cromatograma del aceite de Sacha Inchi sin hidrogenar.....	93
4.26. Cromatograma del aceite de Sacha Inchi hidrogenado con catalizador 1.0 (Ni/(Ni+Fe))/SiO ₂	95

LISTADO DE TABLAS

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Catalizadores Sólidos	19
2.2. Soportes de uso más Frecuente y sus superficies específicas	21
2.3. Hidrogenación de Grupos Funcionales	26

3. METODOLOGÍA

3.1. Pesos de sales para la obtención de los catalizadores	48
3.2. Composición en ácidos grasos del Aceites de Sacha Inchi.....	64

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Porcentajes de Ni y Fe en los catalizadores soportados sobre aerosil dado por absorción atómica.....	69
4.2. Comparación de valores teóricos y experimentales en los catalizadores soportados sobre aerosil en términos de fracción molar	70
4.3. Área superficial BET y parámetros de porosidad obtenidos de los catalizadores a partir de las isothermas de adsorción del N ₂ A 77 K. Se usa ecuación de BET para el área y ecuación Dubinin-Radushkevich para los poros	88
4.4. Índice de yodo del aceite de sacha inchi sin hidrogenar	89
4.5. Índice de yodo de muestras a 4 horas de hidrogenación para catalizadores soportados sobre aerosil con fracción de 0 a 1 con respecto al níquel .	89
4.6. Eficiencia de catalizadores soportados sobre aerosil con fracción molar de 0 a 1 con respecto al níquel	90
4.7. Composición de ácidos grasos del aceite de Sacha Inchi sin hidrogenar..	92

4.8. Composición de ácidos grasos del aceite de Sacha Inchi hidrogenado con catalizador 1.0 (Ni/(Ni+Fe)/SiO ₂	94
4.9. Cuadro comparativo de la composición de ácidos grasos del aceite de sach inchi sin hidrogenar e hidrogenado	96

RESUMEN

En el presente trabajo se ha estudiado el comportamiento de catalizadores del sistema Ni-Fe soportado sobre aerosil. Los catalizadores fueron preparados al 9,09 % W de contenido metálico. El método utilizado fue el de impregnación secuencial a partir de las sales de los nitratos respectivos, y a fracciones molares respecto al níquel entre 0,00 y 1,00; seguido de secado, calcinado y reducción con hidrógeno.

Los catalizadores se caracterizaron mediante las técnicas: Absorción atómica, Difracción de rayos X, Reducción a Temperatura Programada, Microscopia Electrónica de Transmisión y Isotermas de Adsorción de N₂ a 77 K. El análisis de la actividad de los catalizadores se realizó en un reactor batch, a 455 K, 500 r.p.m. y un flujo de 200 mL/min de hidrógeno por un periodo de tiempo de 4 horas.

Las medidas de actividad se determinaron mediante índice de yodo y cromatografía de gases. Resultando una mayor actividad en el catalizador con fracción molar de 1.0 con respecto al níquel, en el cual se observa una disminución del índice de yodo del aceite de sacha inchi de 190,4 a 126.8; Igualmente se observa disminución del ácido linolénico que cambia de un 43.2% a 1,0 %.

SUMMARY

In the present work has been studied the catalytic behavior of the system Ni-Fe/supported on aerosil. The catalysts were prepared for 9,09 % W of metallic content. The method used was that of sequential impregnation from the salts of the respective nitrates, and to molar fractions with respect to nickel between 0.00 and 1.00; followed by drying, calcining and reduction with hydrogen.

The catalysts were characterized by the following techniques: Atomic absorption, X-ray diffraction, Programmed Temperature Reduction, Transmission Electron Microscopy and Adsorption Isotherms of nitrogen at 77 K. Analysis of the activity of the catalysts was analyzed in a batch reactor, at 455 K, 500 rpm and a flow of 200 mL / min of hydrogen in a period of 4 hours.

The activity measurements were determined by the iodine index and gas chromatography. Resulting in a higher activity in the catalyst with a molar fraction of 1.0 with respect to nickel, in which a decrease in the iodine value of saha inchi oil is observed from 190.4 to 126.8; There is also a decrease in linolenic acid, which changes from 43.2% to 1.0%.

1. INTRODUCCIÓN

SITUACIÓN PROBLEMÁTICA

En la actualidad, la hidrogenación de aceites y grasas en la industria de la alimentación se realiza casi exclusivamente con catalizadores de níquel, debido a su bajo costo comparado con otros metales. Las cargas metálicas de los catalizadores comerciales de níquel se sitúan por encima de un 25%, y son en algunos casos más elevadas, incluso de 40-50%, aunque cargas superiores al 25%, no provocan aumento de actividad de los catalizadores en la reacción de hidrogenación de aceites.(Paredes, 2003).

Cabe destacar los estudios de Coenen (1976,1986) y Coenen y Linsen (1970) “referidos principalmente a catalizadores Ni-sílice y Ni-kieselguhr en los cuales se indica la influencia de las variables del proceso: presión, temperatura y concentración del catalizador”. Mendioroz y Muñoz (1990) “estudian la actividad de catalizadores de níquel/kieselguhr preparados por diferentes procedimientos y reducidos a diferentes temperaturas en la hidrogenación de aceite de girasol”. Silicatos tales como sepiolita (Corma, Mifsud, y Pérez, 1988) y diatomita se han estudiados para este proceso. Igualmente se han usado aluminosilicatos y en particular montmorillonita y sus derivados pilareados (Occelli,1983). “Se ha publicado artículos en los cuales se hace mención de la influencia del soporte en la reacción de hidrogenación de aceites vegetales tomando en cuenta la morfología del soporte y los centros activos del catalizador, para lo cual se utilizó silicatos naturales”. Anderson, Rodrigo, Daza, and Mendioroz (1993) y Rodrigo, Daza and Mendioroz (1992).

En el último siglo, la Industria Química ha tenido un enorme desarrollo con el objetivo de satisfacer eficientemente la demanda de diversos productos manufacturados para la sociedad. “En este sentido, el desarrollo de catalizadores ha sido uno de los avances más significativos, siendo responsables de más del 60% de la elaboración de todos los productos químicos actuales, considerando que cerca de un 90% de los procesos industriales en el mundo utilizan catalizadores en alguna de sus etapas” (Fechete, Wang y Védrine, 2012). Esto se debe a que aumenta la rapidez y selectividad de las reacciones, incrementando la productividad, evitando formación de productos secundarios. “La ventaja de los catalizadores heterogéneos es su posible separación de los productos de la reacción, a través de procedimientos sencillos siendo reutilizados en diversos procesos químicos industriales” (Rodriguez, 2016).

El objetivo de la investigación en la ciencia de la catálisis era la actividad para optimizar la velocidad de reacción. En el futuro, la selectividad para formar el producto deseado, sin que se formen subproductos, será el desafío principal de la investigación. Hoy en día, la comprensión a nivel de selectividad molecular tiene que mejorarse. Los nuevos métodos de preparación del catalizador son necesarios para el control del tamaño de partícula, de la estructura y de la localización de las partículas del catalizador soportado. La caracterización de los catalizadores, bajo las condiciones de la reacción es esencial. (Hidalgo, 2011).

“Los metales nobles se han convertido en uno de las principales centros activos para el reformado de los fenoles debido a la alta actividad de estos catalizadores para la HDO (hidrodeoxigenación), más que cualquier otro catalizador” (Newman, 2014). En cambio, su alto precio se contrapone con su alta actividad y puede ser un obstáculo para su uso industrial. “Por estas razones, la búsqueda de nuevos catalizadores que combinen sitios metálicos y ácidos se ha convertido en uno de los puntos de investigación más

importantes” según Cho, Shin, Takagaki, Kikuchi y Oyama (2012) y Ausavasukhi, Sooknoi y Resasco (2009).

Hoy en día se utiliza una amplia gama de catalizadores, pero entre todos, los que tienen mayor repercusión económica son los catalizadores heterogéneos por presentar características de actividad, selectividad y durabilidad que favorecen su aplicación en condiciones de presión y temperatura muy diversas. (Trimm, 1980).

Los soportes más idóneos para la preparación de catalizadores heterogéneos son los que poseen una elevada porosidad y, por tanto, alta área superficial para que la relación de área activa por unidad de volumen sea elevada y la difusión de reactivos y productos a través de su estructura resulte favorecido, facilitando la llegada de los mismos a los centros activos. (Hidalgo, 2011)

Su interés industrial se fundamenta en la combinación de porosidad y resistencia mecánica. (Hidalgo, 2011).

1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

El problema que se plantea en la hidrogenación catalítica del aceite es encontrar con que catalizador del sistema Ni-Fe soportado sobre aerosil, se observa mayor actividad.

1.3. JUSTIFICACIÓN TEÓRICA

El aceite de Sacha inchi contiene un alto contenido de ácidos grasos poliinsaturados, por tal motivo se seleccionó de otros aceites vegetales para analizar la actividad de los catalizadores.

Se utiliza hierro en el presente trabajo para observar si hay efecto promotor sobre el níquel que aumente su actividad ya que en trabajos previos se observó un efecto sinérgico en catalizadores bimetálicos tal como se describe líneas abajo.

Una forma de incrementar el rendimiento de la reacción es modificando el catalizador, para lo cual se usa promotores que incrementen la actividad y la selectividad hacia los productos de interés. Así Linares, Hermosa, y Garrido (1998) “estudia la promoción de metales del grupo VIIIB con metales del grupo IB observando un efecto sinergetico en la relación metálica con un 75% de Fe y 25% de Ag en la hidrogenación de dextrosa a sorbitol y una disminución en la temperatura de reducción del metal activo (Fe) al promoverlo con plata”. (Paredes, 2003).

De la misma manera, Paredes (2003) “observo el efecto sinergetico en el catalizador (Ni/Ni+Cu)/arcilla con fracción molar de 0.75 con respecto al níquel en la hidrogenación de aceite de girasol; el cual se manifestó con un aumento de la actividad”.

Salvador (2012) “observo el mismo aumento de actividad en el catalizador bimetálico Ni-Cu en la hidrogenación del aceite de soya”.

Las razones mencionadas fueron las que orientaron al estudio del sistema Ni-Fe con fracciones molares de 0 a 1 con respecto al níquel y probar su actividad en aceite de sachá inchi.

Como ya se ha comentado, entender cuál es la estructura superficial de cada catalizador es un apartado fundamental para el estudio y diferenciación de los resultados. Al utilizarse cinco catalizadores con el mismo soporte y usando los mismos precursores se observará el efecto de añadir Fe sobre las propiedades catalíticas del Ni; se observará que las notables diferencias de comportamiento serán debidas a la proporción de los precursores y a la forma en que interactúan los metales y el soporte.

“En reacciones de oxidación y de hidrogenación, los catalizadores más utilizados están basados en metales nobles (Ni, Pd, Pt, Rh y Ag, principalmente) los cuales muestran una alta actividad catalítica” (Barros, Melo, Libs y Kiennemann, 2010); sin embargo, presentan inconvenientes relacionados con su volatilidad y tendencia a la desactivación por el envenenamiento de compuestos que contienen azufre (H_2S , $MeSH$, Et_2SH , COS , SO_2 y SO_3) debido a la interacción o quimisorción sobre algún átomo o grupo de átomos del veneno en el sitio activo del catalizador o fase activa, provocando un decrecimiento de su actividad catalítica según Rezlescu, Rezlescu, Popa, Doroftei y Ignat (2013). Otro inconveniente frecuentemente mencionado es el elevado costo de los metales nobles, que a pesar de que se compensa con la utilización de pequeños porcentajes de contenido metálico, encarecen el catalizador. Por ello, se han desarrollado numerosas investigaciones que buscan sustituir los catalizadores de metales nobles por otros sistemas.

De acuerdo con Masel, el hidrógeno es reactivo en las superficies de Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, así como en Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb, Mo, La, Hf, Ta, W, Cr, Mn, Fe, Tc y Re. Pero la reactividad del hidrógeno sobre la superficie de Cu es moderada, mientras que la superficie de Ag y Au se muestra prácticamente inerte frente al mismo.

“La hidrogenación catalítica del enlace olefínico en compuestos con carbonos insaturados se alcanza fácilmente en condiciones suaves en una gran variedad de catalizadores” (Marques, 1985). “La hidrogenación preferente del enlace C=C es favorecida por la menor energía de enlace” según Briggs, Dewing, Burden, Moyes and Wells (1980). Por lo tanto saturación de ácidos grasos es accesible.

El cambio en el tamaño de las partículas de metal puede conllevar al mismo tiempo la modificación de una o varias propiedades en la partícula metálica, como las propiedades electrónicas y geométricas de éstas. Es un hecho que las partículas metálicas de menor tamaño tienen una deficiencia electrónica con respecto las partículas metálicas de mayor tamaño. Por otra parte, el número de aristas y rincones, que podrían tener diferente actividad y selectividad, es mayor en las partículas más pequeñas (Hidalgo, 2011). Por todo ello, el tamaño de partícula metálica va a ser un factor determinante en la actividad de los catalizadores del sistema Ni-Fe estudiados en el presente trabajo.

Cada metal tiene unas propiedades electrónicas y geométricas características, que influirán en la conversión y selectividad de la reacción, como se ha dicho anteriormente. Las propiedades electrónicas del metal pueden verse modificadas debido al soporte, un segundo metal u otro aditivo añadido en la disolución (Hidalgo, 2011). Por este motivo creemos que los catalizadores del sistema Ni-Fe soportados sobre aerosil tendrán un aumento de actividad debido al efecto de Fe al ser mezclado con el nique en la preparación del catalizador.

El proceso tecnológico de hidrogenación de aceites y grasa es antiguo y las condiciones en que se realiza siguen siendo motivo de investigación (Saychenko y Makaryan, 1999), por una parte, en cuanto al catalizador y, por otra, en cuanto a las condiciones de reacción, en cuanto al catalizador podemos decir que debido a la elevada toxicidad de los catalizadores de níquel, está en auge el estudio de catalizadores monometálicos (platino, paladio, rutenio y rodio), y bimetálicos, con el objetivo de buscar catalizadores alternativos que contengan menor cantidad o nada de *níquel* (Paredes, 2003).

1.4. JUSTIFICACIÓN PRÁCTICA

El diseño y la caracterización de catalizadores es, en la actualidad, un área de gran interés, puesto que entre el 80-90% de los procesos que se llevan a cabo en la industria química utilizan catalizadores. De hecho, en los países industrializados, el uso de catalizadores está implicado en la generación de aproximadamente el 20% del PIB (Hidalgo, 2011).

Los estudios dentro de la catálisis en general están encaminados a la búsqueda de aquellos materiales que mejoren la actividad y selectividad catalítica y, paralelamente, generen menos subproductos y contaminantes. De este modo, la investigación de nuevos productos y su síntesis son disciplinas tecnológicas importantes para cada compañía especialista en catalizadores (Hidalgo, 2011).

“Las reacciones de hidrogenación son una de las transformaciones químicas básicas de los compuestos orgánicos y presentan una creciente importancia por sus aplicaciones industriales y de síntesis en alquenos, alquinos, compuestos aromáticos, aldehídos, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos, nitrocompuestos, nitrilos y aminas” (Nakagawa y Tomishige, 2010).

“Metales de los grupos 8, 9 y 10, se utilizan en hidrogenaciones catalíticas del etileno, estireno, benceno, etc”. Hattori, and Murakami (1968). La hidrogenación de aceites data del año 1902, cuando Norman publicó que había logrado convertir un aceite líquido en producto sólido, por medio de la hidrogenación en presencia de un catalizador, dicho proceso fue protegido con patentes en Alemania e Inglaterra. Actualmente la hidrogenación de aceites, es un proceso que se aplica a escala mundial y que tiene una gran importancia económica para poder suplir la deficiencia de grasas animales ya sea para su utilización en alimentación e industrial (Salvador, 2012).

La hidrogenación de aceites y grasas es un importante proceso de catálisis heterogénea gas-sólido-líquido en el cual se reduce el grado de insaturación de los triglicéridos naturales con el fin de convertir los aceites líquidos en grasas sólidas de aplicación en la industria de la alimentación, confitería, cosmética, plastificantes, etc. (Paredes, 2003). No es difícil encontrar en los anaqueles de los centros de abastecimiento diferentes tipos de margarinas a precios muy convenientes.

El níquel soportado sobre kieselguhr es el más difundido catalizador industrial para hidrogenación de aceites, pero debido a la elevada toxicidad de los catalizadores de níquel, además de no ser selectivo para evitar reacciones de isomerización que producen aceites que contienen dobles enlaces con configuración trans; en entredicho por los riesgos a la salud, (Ulacco, 2016) está en auge el estudio de catalizadores mono metálicos, y bimetálicos, con el objetivo de buscar catalizadores alternativos que contengan menor cantidad o nada de níquel y a bajo costo

1.5. OBJETIVOS

1.5.1. OBJETIVO GENERAL

Estudiar los catalizadores del sistema Ni-Fe soportado sobre aerosil en la reacción de hidrogenación de aceite de Sacha Inchi.

1.5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Los objetivos planteados en el presente trabajo, son: sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad de catalizadores del sistema Ni-Fe soportado en aerosil para la reacción de hidrogenación de aceite.

Para llevar a cabo los citados objetivos se realizaron los siguientes pasos:

- Sintetizar una serie de catalizadores del sistema Ni-Fe soportado sobre aerosil, por el método de impregnación secuencial.
- Analizar por las siguientes técnicas de caracterización:
 - Difracción de Rayos X.
 - Espectroscopia de Absorción Atómica.
 - Reducción a Temperatura Programada
 - Microscopia Electrónica de Transmisión
 - Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K
- Estudiar de la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación del aceite de sachá inchi.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. MARCO EPISTEMOLÓGICO DE LA INVESTIGACIÓN

La catálisis es un fenómeno conocido desde tiempos muy antiguos, aunque no así su teoría o características; hoy en día juega un papel fundamental en la fabricación de la gran mayoría de los productos químicos utilizados por nuestra sociedad.

La reacción catalítica más antigua promovida por el hombre es la fermentación del vino, la cual según análisis de textos antiguos debió haber empezado aproximadamente 5 000 años a.C. Esta reacción tan única que puede ser considerada como una bendición de la naturaleza es una reacción de catálisis enzimática, en la cual la enzima zimasa transforma selectivamente los azúcares en alcohol (Fuentes y Díaz).

Le sigue en edad de aplicación la hidrólisis de grasas animales para la manufactura de jabón, utilizando como catalizador las cenizas de la madera (ricas en óxido de potasio) (Fuentes y Díaz).

El arte de producir alcohol a partir de azúcar por fermentación se conoce desde el comienzo de la historia humana. El primer uso conocido de catalizadores inorgánicos es a partir de 1552 cuando Valerius Cordus (1514-1554) utilizó ácido sulfúrico para catalizar la conversión de alcohol en éter. En 1781, Antoine Augustin Parmentier (1737-1813) observó que el almidón de patata mezclado con agua destilada y crema de tartrato (hidrogenotartarato de potasio) adquiere un sabor dulce después de varios meses, lo que es más pronunciado si se agrega ácido acético (Parmentier, 1781). Esta reacción fue estudiada más a fondo por Johann Wolfgang Döbereiner (1780-1849) que encontró que el almidón disuelto en agua se fermenta en alcohol. Él asumió

que el almidón se convirtió primero en azúcar (Döbereiner, 1816). También descubrió la acción catalítica del dióxido de manganeso en la descomposición térmica del clorato de potasio, base para la preparación de oxígeno (Kauffman, 1999).

Es sin embargo, a fines del siglo XVI, con la aparición del método científico, que muchos de los procesos catalíticos que ya se utilizaban, comenzaron a observarse de manera diferente.

Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) quien fue Secretario de la Real Academia Sueca de las Ciencias durante cuarenta años, desde 1808 hasta 1848, conocía prácticamente todos los artículos de Química publicados en Europa. En ellos se empezaba a discutir sobre la presencia de “compuestos invitados”, al tratar de explicar las reacciones químicas que ocurrían solamente en presencia de algunas sustancias. Probablemente lo que disparó el interés de Berzelius fue un experimento realizado por uno de sus propios alumnos, quien estaba estudiando la transformación de alcohol en éter. Si se añadía ácido sulfúrico a la reacción, ésta se producía mucho más deprisa; además, al terminar, el ácido seguía ahí sin consumirse como el alcohol. Berzelius pensó entonces que estos casos no eran esporádicos, sino que había una propiedad química común a todos ellos (Campos, 2013).

En 1836, Berzelius publicó sus conclusiones acerca de todos estos experimentos. Los denominó *procesos catalíticos* y al fenómeno *catálisis*, “desatar”. Las sustancias que actuaban como “compuestos invitados” eran entonces *catalizadores*, y su efecto era el de acelerar una reacción química sin ser ellos mismos modificados en modo alguno durante la reacción (Campos, 2013).

Sin embargo, como ha pasado en muchos descubrimientos de la ciencia, el Premio Nobel de Química, fue otorgado a Wilhelm Ostwald en año de 1909. En reconocimiento a su trabajo sobre catalizadores y sus

investigaciones acerca de los principios fundamentales que gobiernan los equilibrios químicos y las velocidades de reacción (marcos, 2013).

Es con la llegada de la termodinámica química que se logra una aplicación racional del proceso catalítico. Arrhenius (nobel 1903) sentó las bases para la cinética de reacción, pero fue Ostwald (nobel 1909) quien introdujo la termodinámica química en la definición de catálisis.

Esta etapa inicial de la catálisis como ciencia culminaría con un proceso importante: La sustancia que cambio el mundo. Ni la electricidad, ni el binomio informática-Internet, ni siquiera la televisión. Lo que realmente cambió la marcha del siglo XX fue el amoniaco. Es lo que defienden algunos científicos que celebran estos días el centenario de la síntesis del NH_3 , un compuesto de tres átomos de hidrógeno y uno de nitrógeno. Como fertilizante, el amoniaco ha sostenido la alimentación de miles de millones de personas pero, como explosivo, está implicada en la muerte de 150 millones (Toro, L).

A partir de los años 1939-1940 con la guerra vino la explotación masiva de los recursos petroleros. Fundamentalmente el crecimiento de esta industria en esos años estuvo ligado al desarrollo de un catalizador, el catalizador de desintegración. Este proceso produce la ruptura de moléculas pesadas del petróleo en moléculas o fracciones más ligeras para su uso en gasolinas principalmente. Este catalizador ha sido mejorado a través del tiempo en varias ocasiones, siendo actualmente el más utilizado en la refinación del petróleo (Fuentes y Díaz).

A partir de mediados de los años setenta el estudio de los fenómenos catalíticos ha crecido muy fuertemente de manera que se puede considerar en la actualidad una rama de la ciencia (Fuentes y Díaz).

Es la caracterización de catalizadores, sobre todo los catalizadores heterogéneos, los que han ayudado a entender mejor el proceso, establecer

teorías y diseñar nuevos y mejores catalizadores. Asimismo, la caracterización de un catalizador es el aspecto más importante en la investigación y desarrollo de catalizadores. El área superficial, la elucidación de la estructura, composición y propiedades químicas, tanto de los sólidos utilizados en la catálisis heterogénea como de los compuestos absorbidos y los intermediarios presentes en la superficie del catalizador durante la reacción, son de vital importancia para entender la relación entre las propiedades del catalizador y la actividad catalítica (Vargas, Gómez, Chavez y García, 2013).

La obtención de materiales catalíticos con propiedades adecuadas hacia una reacción específica es de vital importancia para su aplicación en la industria química. Las propiedades de cada tipo de material (morfología, tamaño de cristal, propiedades texturales...) dependen esencialmente del método de síntesis; por tanto, es importante comprender los diferentes procedimientos o métodos para sintetizar los catalizadores.

Si bien en la actualidad la catálisis se apoya en casi todos los nuevos desarrollos de la química, la física, la ciencia de materiales y la ingeniería química, su evolución histórica parte de tres ramas independientes: la química inorgánica, la orgánica y la fisicoquímica.

Se considera al químico francés Paul Sabatier el padre del proceso de hidrogenación. En 1897 descubrió que la presencia de trazas de níquel facilitaba la adición de hidrógeno a moléculas de compuestos orgánicos gaseosos. Wilhelm Normann patentó en Alemania en 1902 y en Gran Bretaña en 1903 la hidrogenación de aceites líquidos mediante hidrógeno gaseoso, lo que fue el comienzo de lo que ahora es una gran industria en todo el mundo (Amusquivar, O).

El níquel Raney, fue sintetizado en el año 1926 por el ingeniero americano **Murray Raney**, de ahí el nombre del catalizador. En un principio

fue creado para ser utilizado como alternativa para la hidrogenación de tipo industrial de los aceites de origen vegetal. En la actualidad se ha venido usando en muchas ocasiones como catalizador de tipo heterogéneo en diversas síntesis orgánicas, sobretodo en hidrogenaciones (Vera, 2016).

El proceso industrial de hidrogenación en fase líquida de grasas y aceites fue patentado hasta 1902 por W. Normann después que P. Sabatier demostrara que los dobles enlaces de hidrocarburos ligeros podían ser hidrogenados en fase vapor utilizando catalizadores de níquel o metales nobles. La primera planta de hidrogenación de grasas y aceites fue construida en Inglaterra en 1907 y Procter & Gamble adquirió los derechos sobre la patente de Normann en 1911. En las últimas décadas, la producción de grasas y aceites provenientes de fuentes vegetales a mostrado una creciente preferencia sobre aquellas provenientes de recursos animales debido al cambio de las tendencias alimenticias de los consumidores (Auría, 2015).

Entre los procesos catalíticos más importantes por su volumen de aplicación en estos momentos se pueden citar:

- La síntesis de amoníaco, producto del cual México tenía planeado ser el mayor productor del mundo.
- La síntesis de ácido sulfúrico, de la cual se decía hasta hace unos años que su producción era un índice del grado de desarrollo industrial de un país.
- La hidrogenación de aceites y grasas vegetales para consumo alimenticio.
- La desintegración catalítica que aumenta el rendimiento del petróleo en productos ligeros.
- La reformación de gasolinas para uso en automóviles y camiones.
- Los convertidores catalíticos en los escapes de automóvil para disminuir la contaminación atmosférica.

Lo más importante es que gracias a todas las brillantes ideas discutidas anteriormente, hoy sabemos que la catálisis es un proceso mediante el cual ocurre un aumento en la velocidad de una reacción química ocasionado por una sustancia llamada catalizador, el cual actúa creando un nuevo camino de reacción que requiere de menos energía para pasar de reactantes a productos (Campos, 2013).

2.2. BASES TEÓRICAS

2.2.1. CATALIZADOR

Es una sustancia que permite a la reacción proceder más velozmente disminuyendo la energía de activación de la etapa determinante. La introducción del catalizador influye solo en la cinética del proceso químico más no en su termodinámica, al permanecer inalterables las condiciones de equilibrio. Originalmente, se pensaba que el catalizador no intervenía en la reacción. Pero en la realidad se ha comprobado que participa activamente en la transformación química e incluso que en algunas oxidaciones desempeña una acción de intermediario entre reactivos y productos (Paredes, 2003).

Los múltiples catalizadores conocidos en la actualidad pueden ser clasificados según varios criterios: estructura, composición, área de aplicación o estado de agregación. La clasificación más habitual es la referente a los estados de agregación en que actúan los catalizadores. Hay dos grandes grupos: catalizadores heterogéneos y homogéneos.

Los procesos catalíticos en los que catalizador, reactivos y producto se encuentran en la misma fase se catalogan dentro del grupo de la catálisis homogénea. Los procesos heterogéneos son aquellos en los que catalizador, reactivos y/o productos se encuentran en distintas fases.

En catálisis homogénea los procesos de separación son mucho más complicados: destilación, extracción líquido- líquido o intercambio iónico. Dentro de los catalizadores heterogéneos, se pueden distinguir dos tipos, los catalizadores másicos y los soportados. Los catalizadores másico son aquellos en los que la fase activa constituye el conjunto del catalizador.

2.2.2. CATALIZADORES SOPORTADOS

Los catalizadores soportados constituyen la parte más importante de los catalizadores heterogéneos y son los que tienen el mayor impacto económico, especialmente en procesos de refinado e industria química. Los catalizadores soportados son catalizadores heterogéneos en los cuales pequeñas cantidades de material catalíticamente activo, sobretodo metales, se depositan en la superficie de otro material, normalmente un sólido inerte poroso, llamado soporte. Los soportes más habituales son sólidos porosos tales como óxidos de aluminio, gel de sílice, óxido de magnesio, de titanio, de zirconio, aluminosilicatos, zeolitas, cerámicas y carbones activados (Salvador, 2012).

Una propiedad muy importante de un catalizador es su estabilidad, es decir la capacidad del catalizador de mantener sus propiedades, especialmente su actividad y selectividad, durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlos industrialmente. En general, un catalizador se puede desactivar por los siguientes mecanismos. (Levenspiel, 1987).

- a) Bloqueo de la entrada de los poros por algún sólido depositado (generalmente coque).
- b) Envenenamiento de los sitios activos por alguna sustancia presente en el sistema de reacción.
- c) Migración de los sitios activos sobre la superficie para formar especies de mayor tamaño (sinterización).
- d) Destrucción de la estructura del soporte, provocando el bloqueo de los poros.

En la figura 2.1 se muestra un esquema de los mecanismos de desactivación de un catalizador soportado (Sabaj, 2010).

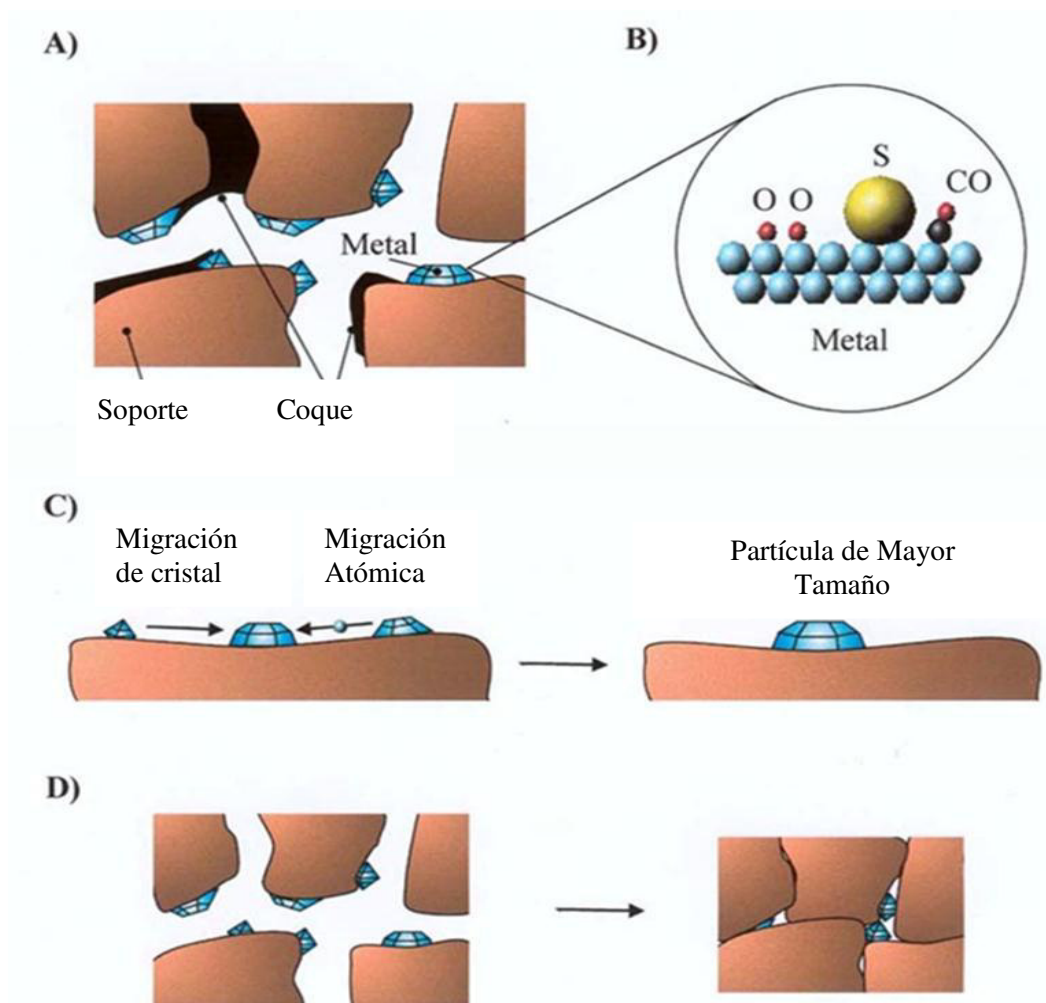


Fig. 2.1. Mecanismo de desactivación de un catalizador soportado
Fuente. Levenspiel (1987).

2.2.3. COMPOSICIÓN DEL CATALIZADOR

Aunque algunos catalizadores se usan en estado puro (el agente activo solo), la gran mayoría de ellos están formados por varios componentes, entre los cuales los más importantes son:

2.2.3.1. Agente Activo:

Es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración de la reacción química. Los ejemplos citados en la tabla 2.1 son casos típicos.

Tabla 2.1 Catalizadores Sólidos

Tipo	Conductividad	Ejemplos	Función Principal
Metales	Conductores	Pt, Ni, Fe, Cu, Ag	Hidrogenaciones Deshidrogenaciones
Oxidos y Sulfuros Metálicos	Semiconductores	NiO, ZrO, V ₂ O ₅ , CuO, Cr ₂ O ₃	Oxidaciones Reducciones Desulfuración
Oxidos Metálicos	No conductores	Al ₂ O ₃ , SiO ₃	Deshidratación Isomerización
Acidos	No conductores	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ H ₃ PO ₄	Cracking Isomerización Alquilación Polimerización

Fuente. Salvador (2012).

2.2.3.1.1 Forma y tamaño de la partícula metálica.

El concepto de la sensibilidad estructural se aplica, en la hidrogenación, al hecho de que tanto actividad como selectividad, dependen de las dimensiones de las partículas de metal o de la dispersión metálica. Este hecho ha sido intensamente debatido en los últimos años. El cambio en el tamaño de las partículas de metal puede conllevar al mismo tiempo la modificación de una o varias propiedades en la partícula metálica, como las propiedades electrónicas y geométricas de éstas. Es un hecho que las partículas metálicas

de menor tamaño tienen una deficiencia electrónica con respecto las partículas metálicas de mayor tamaño. Por otra parte, el número de aristas y rincones, que podrían tener diferente actividad y selectividad, es mayor en las partículas más pequeñas. “Por todo ello, el tamaño de partícula metálica va a ser un factor determinante en la actividad catalítica de los sólidos” (Hidalgo, 2011).

2.2.3.2. Soporte:

Muchas sustancias se utilizan como soportes. En la tabla 2.2 se indican algunas de las más usadas comercialmente, junto con el rango aproximado de su superficie específica.

Respecto a la acción catalítica del soporte, en la mayoría de los catalizadores ella es mínima o inexistente, como sea señalado. Su participación se reduce a servir de base o esqueleto de la fase activa. Sin embargo, algunos soportes como la γ -alúmina o la sílice-alúmina usados en catalizadores de reformado desarrollan una acción importante. Ambas sustancias manifiestan propiedades catalíticas ácidas que se suman a la acción del metal y dan lugar a un catalizador bifuncional.

El objetivo principal del soporte, como bien indica su nombre, es su utilización como portador de la fase metálica permitiendo mejorar y optimizar su dispersión. Los soportes más convencionales suelen ser óxidos metálicos con carácter ácido o básico y algunos tipos de carbones. En términos de reactividad, los soportes pueden ser inertes (que no intervienen en la reacción) o activos (que intervienen directa o indirectamente en la reacción).

Los soportes presentan propiedades muy distintas, desde áreas superficiales específicas muy diferentes que van desde los 10 hasta los 1200 m² /g, diferente volumen de poro, acidez, distintas propiedades electrónicas y geométricas. También están los catalizadores bifuncionales, que tienen sitios

ácidos o ácidos-básicos y un metal activo dentro de la estructura, tales como las zeolitas (Corma, 2003 y Corma y Martin-Aranda, 1991), materiales mesoporosos (Chatterjee, Zhao y Ikushima, 2004) y arcillas. Además, los soportes pueden presentar propiedades redox, y ser parcial o totalmente reducibles, pudiendo dar lugar a la formación de una aleación entre el metal soportado y el soporte (Ammari, Lamotte, y Touroude, 2004 y Bertero, Trasarti, Moraweck, Borgna y Marchi, 2009) o crear una interacción fuerte metal-soporte (strong metal support interaction, SMSI) (Aramendia et al., 2007 y Zhang, Jin, Zhang y Dang, 2005), dando nuevas propiedades al metal soportado.

Tabla 2.2 Soportes de uso más Frecuente y sus superficies específicas

Sustancia Soporte	Superficie específica (m²/g)
Carbón activo	500 – 1 500
Gel de sílice	200 – 800
Alúminas activadas (γ y η - Al ₂ O ₃)	100 – 500
Sílico- Alúminas (SiO ₂ -Al ₂ O ₃)	200 - 500
Arcillas naturales	100 - 200
Kieselguhr	≈1
α – alúmina	< 1

Fuente. Salvador, 2012.

2.2.3.3. Promotores:

Son sustancias químicas que se agregan al catalizador con el objeto de mejorar sus cualidades. Dichas sustancias son muy poco activas catalíticamente, o no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su eficiencia. En general, se agregan en una proporción muy inferior a la del material activo.

No siempre es posible explicar la acción del promotor, si bien en algunos casos se ha observado intervención de tipo físico, que consiste en estabilizar las características estructurales del sólido; en otros casos, ha sido de tipo químico o electrónico, que favorece la transferencia de electrones entre reactivos y catalizador.

2.2.4. TIPOS Y CLASIFICACIÓN

En términos estrictos, cualquier sólido puede alterar la velocidad de una reacción química gaseosa. Si lo hace en forma positiva recibe el nombre de catalizador y si la alteración es negativa se denomina inhibidor o veneno.

En el campo industrial los sólidos de interés catalítico son: metales (Pt, Ni, Ag, etc.), óxidos (V_2O_5 , NiO, Al_2O_3) y ácidos (H_3PO_4 , entre otros), ya sea en forma pura, mezclados o soportados.

Hay varias maneras de ordenar o clasificar las sustancias catalíticas sólidas, pero ninguna es totalmente satisfactoria. Una de las más conocidas, basada en la conductividad eléctrica, se presenta en la tabla 2.1

2.2.5. CATÁLISIS POR METALES

Los metales del grupo VIIIB son los metales más usados en las reacciones de hidrogenación y catálisis heterogénea en general. Metales como el Níquel, Rodio, Platino y Paladio son los metales usados más frecuentemente en reacciones de síntesis. En cambio otros como el Fe son usados para reacciones específicas o como promotores, junto al cobre y la plata pertenecientes al grupo IB. Pinna et al, (1994).

2.2.6. NATURALEZA Y COMPOSICIÓN DE SOPORTES

Teóricamente cualquier material puede ser usado como soporte. Sin embargo, en la práctica los óxidos metálicos son los más difundidos debido a su alta estabilidad térmica y química de estos materiales y la simplicidad para prepararlos con una alta área superficial.

La superficie de los óxidos metálicos está formada fundamentalmente de átomos de oxígeno, grupos hidroxilos y en menor proporción de átomos metálicos expuestos. Las propiedades químicas de los óxidos metálicos son fuertemente afectadas por la cantidad de localización de carga. Los aniones de oxígeno se comportan como bases de Lewis, los cationes metálicos se comportan como ácidos de Lewis y los grupos hidroxilos actúan como anfóteros. La fuerza y la concentración superficial de los centros ácidos y básicos depende principalmente de la naturaleza del enlace M-O. Los óxidos de naturaleza ácida tienen por lo general un enlace covalente mientras que los óxidos básicos tienen un enlace iónico (Krylov, 1970).

Debido a la heterogeneidad espacial de las superficies de los óxidos, la fuerza de los sitios ácidos y básicos en tales superficies es acentuadamente dependiente del ambiente local del sitio y por lo tanto, es posible la coexistencia de zonas ácidas y básicas, como ejemplo en el caso de la alúmina.

2.2.6.1. Alúmina:

La alúmina se obtiene por precipitación de una sal de aluminio en solución, por ejemplo acidulando un aluminato. La estructura y composición de la alúmina resultante depende de la temperatura, presión, el pH de la precipitación, del tiempo y de la temperatura de envejecimiento del precipitado, como asimismo de la temperatura de calcinación de la alúmina precipitada.

La fig. 2.2 muestra que para una temperatura de calcinación menor de 573 K, la fuerza ácida y la concentración de Al_2O_3 son bajas. En tanto que la

temperatura crece hasta 773 K, la acidez crece debido a la formación de un número creciente de sitios ácidos de Bronsted (Picasso, 1999).

Un crecimiento de la temperatura ocasiona un decaimiento en la concentración de los sitios ácidos de Bronsted como una consecuencia de la deshidratación. A temperaturas mayores de 873 K, un crecimiento en la acidez es el resultado de una progresiva formación de sitios ácidos de Lewis, producto de la exposición de una creciente proporción de cationes Al^{3+} . Finalmente, la disminución de la acidez a temperaturas de calcinación mayores de 1073 K puede ser atribuida al colapso en el área superficial.

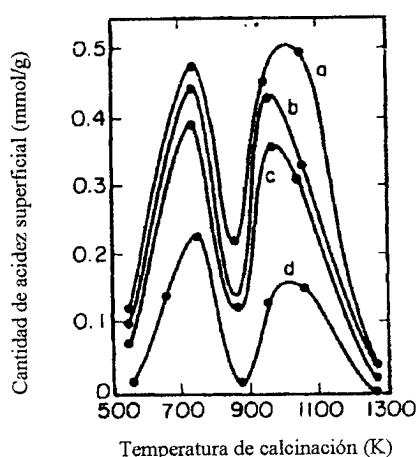
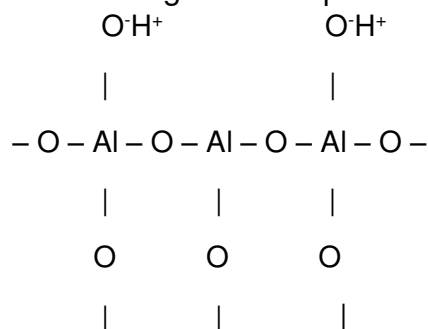


Fig. 2.2. Dependencia de la cantidad de acidez superficial de alúmina en función de la temperatura de calcinación para los siguientes valores de H_0 : a, $H_0 < +3,3$; b, $H_0 < +1,5$; c, $H_0 < -3,0$; d, $H_0 < 5,6$

Fuente. Picasso (1999).

La nomenclatura corriente usada en la alúmina (γ - Al_2O_3 , n- Al_2O_3 , etc.), no siempre refleja la verdadera composición estructural, ella debería escribirse $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en donde x representa un número variable de moléculas de agua incorporadas a la estructura, según las condiciones de preparación y tratamiento previo de dichos óxidos.

En forma muy simplificada, las formas de acidez según Lewis y Bronsted se representan en el siguiente esquema referido a la alúmina:



Las γ - Al_2O_3 y η - Al_2O_3 son los productos de mayor interés en catálisis por sus propiedades ácidas y altamente específicas. La α - Al_2O_3 se forma a una temperatura de calcinación mayor de 1373 K y es de interés en catálisis como soporte; completamente deshidratada.

Por lo expuesto, las propiedades ácido – base de Bronsted y de Lewis de un soporte pueden modificarse variando la temperatura. Además existen otras formas que alteran las propiedades superficiales de los soportes, como por ejemplo, introduciendo un segundo metal dentro del óxido o por sustitución de los OH^- superficiales por grupos más electrofílicos tales como Cl, F, etc. Un ejemplo típico de la influencia de la composición mixta de un óxido en las propiedades ácido-base es la silico-alúmina, por ejemplo tenemos a las zeolitas y arcillas tipo bentonita.

2.2.6.2. Silica SiO_2 :

La sílice (SiO_2) AEROSIL 200, Degussa, es altamente pura, amorfa, porosa, con tamaño de poro irregular, de área superficial $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$, diámetro de partícula 12 nm, pH entre 3.5 y 5.5 y densidad 50g/L. Se obtiene a partir de la hidrólisis del compuesto SiCl_4 , mediante la siguiente reacción:



En la superficie de la SiO_2 se forman grupos silanol $[-\text{Si}-\text{OH}]$ los cuales son débilmente ácidos y nunca se comportan como ácidos de Lewis. La SiO_2 pura es relativamente inerte como catalizador y posee una actividad muy débil hacia la deshidratación de alcoholes (Sabaj, 2010).


2.2.7. REACCIONES DE HIDROGENACIÓN

La hidrogenación de varios compuestos orgánicos insaturados con catalizadores heterogéneos ha sido estudiada extensamente a lo largo de los años. Esto encuentra su razón de ser en que la hidrogenación es ampliamente utilizada por la Industria Química Pesada y Petroquímica, así como en la Industria Alimentaria, Farmacéutica y las basadas en Química Fina. (Consonni, Jokic, Yu Murzin y Touroude, 1999).

En una molécula compleja, la hidrogenación puede realizarse en uno o más de los grupos funcionales potencialmente hidrogenables, lo que daría origen a una gran variedad de productos.

Estos grupos potencialmente hidrogenables muestran un grado aparente de facilidad de hidrogenación con catalizadores (tabla 2.3.).

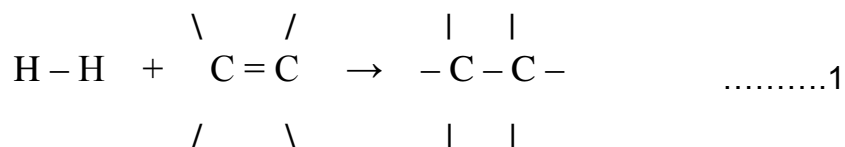
Tabla 2.3. Hidrogenación de Grupos Funcionales

Grupo	Producto	Catalizador
$-C\equiv C-$	$-CH=CH-$	Pd
$>C=C-C=C<$	$CH-C=C-CH$	Pd
$>C=C-C=C<$	$C=C-CH-CH$	Pd
$-NO_2$	$-NH_2$	Pd, Pt, Rh
$>C=C<$	$>CH-CH<$	Pd, Ni
$-C\equiv N$	$-CH_2NH_2$	Ni
$>C=O$	$>CH-OH$	Pt, Rh, Ru
Aromáticos		

Fuente. Augustine (1996).

2.2.7.1. Mecanismo de la hidrogenación catalítica

El objetivo general del catalizador es proporcionar un mecanismo tal que permita romper o debilitar los enlaces para formar otros. Estos es generalmente acompañado con la formación de sustancias intermediarias superficiales, las cuales reaccionan para formar los productos. Un ejemplo simple para ilustrar el mecanismo catalítico es la adición del H_2 a un alqueno para formar alcanos que se representa de la siguiente forma:



La reacción 1, tal como se observa debe incluir el rompimiento del enlace σ de la molécula $H-H$ y del enlace π de $C=C$ seguido de la formación de dos enlaces σ , $C-H$. Este proceso es exotérmico y luego se necesitaría energía para el rompimiento de enlaces. Una forma, para proporcionar esta

ruptura antes de formar los enlaces es usando un catalizador. El mecanismo de la reacción catalítica fue propuesto por Horiuti y Polanyi en 1934 para la hidrogenación de dobles enlaces cuyo esquema se muestra en la fig. 2.3. (Horiuti, and Polanyi, 1934).

Según la fig. 2.3, el signo * indica la adsorción del sustrato sobre la superficie del catalizador. Como se observa en el paso 1 el enlace σ de H-H se rompe y es reemplazado por dos enlaces, más reactivos M-H. El enlace π del alqueno es debilitado por la adsorción en el paso 2. En el paso 3, un átomo de hidrógeno activado reacciona con la molécula de alqueno adsorbido para producir una molécula en estado “medio hidrogenado”, una fase intermediaria, que luego reacciona con otro átomo de hidrógeno activado para formar alcano. Este mecanismo es ampliamente aceptado, pero no describe la naturaleza de las especies adsorbidas y su interacción. La adsorción es la etapa inicial de todo proceso catalítico en régimen heterogéneo. Por eso, es importante estudiar con mayor detalle la adsorción superficial y sus implicancias.

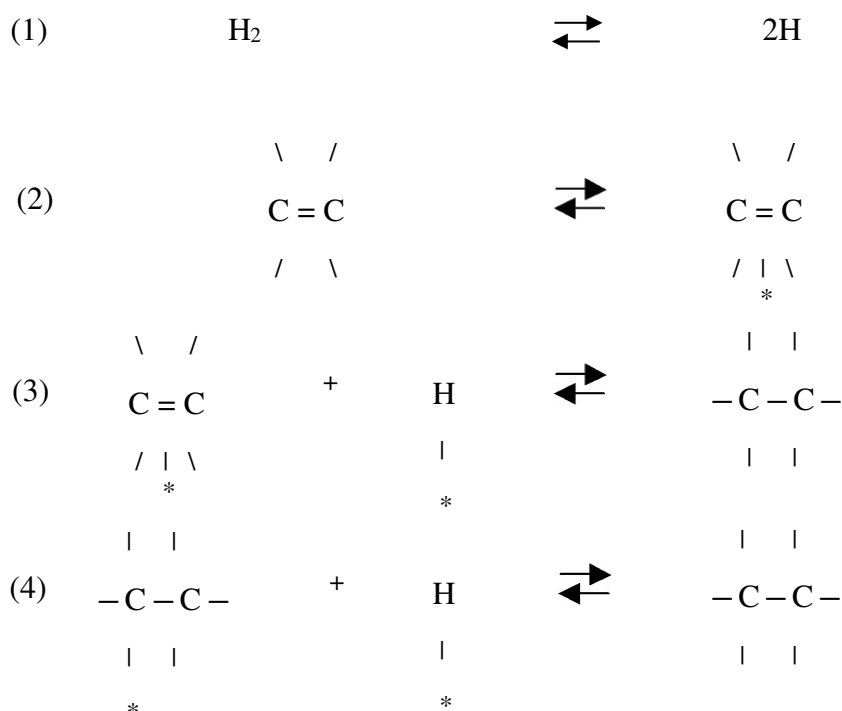


Fig. 2.3. Mecanismo Horiuti- Polanyi para la hidrogenación de enlaces etilénicos

Fuente. Horiuti (1934)

La adsorción es un fenómeno superficial y energéticamente favorable al formar especies superficiales activas, que son las sustancias participantes en el proceso catalítico. Para ello, la reacción debe tener la energía suficiente para romper los enlaces iniciales (reacción endotérmica). Esta energía puede provenir de la formación exotérmica del enlace. A la ruptura del enlace π del alqueno sigue el mecanismo Chatt-Dewar-Duncanson a través de la formación de un complejo del alqueno con un metal de transición, tal como muestra la fig. 2.4, a. (Chatt and Duncanson, 1953).

Según este modelo, los electrones π del alqueno son donados a un orbital vacío del átomo metálico sobre la superficie del catalizador. Al mismo tiempo ocurre una retrodonación del enlace desde los orbitales d llenos sobre el catalizador, hacia los orbitales π^* del alqueno. Tanto la donación de los electrones del enlace π y el aumento de la densidad electrónica de los orbitales antienlace π^* sirve para debilitar el enlace π del alqueno.

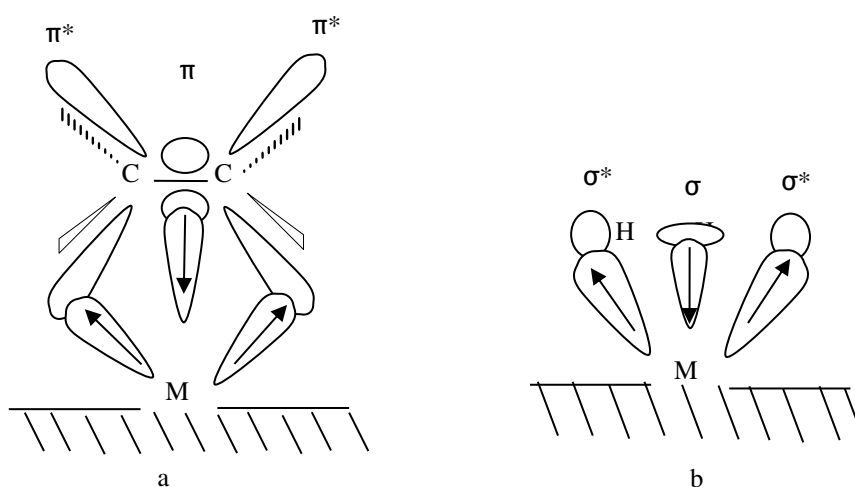


Fig. 2.4, a y b. Mecanismo Chatt-Dewar-Duncanson de ruptura C=C y H-H

Fuente. Chatt and Duncanson (1953).

Análogamente, la adsorción de hidrógeno ocurre por el mismo mecanismo (fig. 2.4, b), con la diferencia de que ocurre una donación del electrón de enlace σ a los orbitales vacíos del metal superficial del catalizador y la correspondiente retrodonación de enlace a los orbitales σ^* . Esto produce una ruptura del enlace H-H y la formación de una especie dihidruro sobre la superficie del catalizador. En el caso del hidrogeno, se dice que la adsorción es disociativa, mientras que la adsorción del alqueno es asociativa ya que el intermediario adsorbido permanece inalterable. Es necesario aclarar que la energía de adsorción debe ser la suficiente para luego conducir las sustancias a la reacción catalítica. Si la energía de adsorción es muy débil la cantidad de especies adsorbidas puede ser pequeña para sostener la reacción y si es muy grande los intermediarios superficiales no pueden abandonar la superficie y el catalizador se contamina en el transcurso de la reacción. Por ejemplo, la hidrogenación del etileno ocurre en la mayor parte de metales de transición con excepción del Ti, V, Cr, Mo, ó W donde la adsorción del sustrato es muy fuerte. En el caso del H_2 , en metales como Mn, Au, ó Ag la adsorción del hidrógeno es demasiado débil y no puede formarse las especies intermediarias.

2.2.8. PRETRATAMIENTO DEL CATALIZADOR

El pretratamiento del catalizador es a menudo necesario, porque los materiales sólidos que contienen compuestos metálicos en el estado no metálico pueden mostrar actividad catalítica baja o ser catalíticamente inactivos. El pretratamiento del catalizador afecta tanto a la actividad catalítica como a la selectividad, ya que puede cambiar el tamaño de las partículas de metal, la morfología (Zanella, Louis, Giorgio y Touroude, 2004), la cantidad de cloro residual, la formación de aleación (Abid y Touroude, 2000), la reducción de soportes que pueden decorar la superficie del metal, así como, en el caso de carbón, alterar la cantidad de oxígeno que contienen los grupos

superficiales o cambiar la dispersión de metal (Bachiller, Guerrero y Rodríguez, 2000)..

2.2.9. EFECTOS DE LAS VARIABLES DE REACCIÓN

La cinética de la reacción durante la hidrogenación, al igual que la actividad y selectividad, puede variar conforme se van modificando distintas variables experimentales, como temperatura, presión de hidrógeno o disolvente.

2.2.9.1 Temperatura.

“Las velocidades de hidrogenación van en aumento conforme se aumenta la temperatura, como se encuentra descrito para la hidrogenación de furfural, ciclohexenona, crotonaldehído o citral” (Singh y Albert, 2000). “No obstante, en ocasiones, como en la hidrogenación en fase líquida de crotonaldehído sobre Pt/SiO₂, se ha descrito que la actividad disminuyó con el aumento de temperatura” (Englisch, Ranade, y Lercher, 1997). La razón de este fenómeno, según los autores, fue la desactivación del catalizador por adsorción irreversible de CO, que era liberado debido a la descarbonilación del crotonaldehído, que aumenta conforme aumenta la temperatura de reacción. Como consecuencia, la desactivación del catalizador es más rápida a alta temperatura que a baja temperatura. “La selectividad hacia el alcohol insaturado puede ser independiente de la temperatura, o bien aumentar o disminuir” Hidalgo (2011).

2.2.9.2 Presión de hidrógeno.

La presión de hidrógeno es de gran importancia en las hidrogenaciones, puesto que dependiendo de ella, los reactivos se adsorberán de una u otra manera en el catalizador. Los órdenes de reacción obtenidos experimentalmente con respecto a la presión de hidrógeno, nos pueden proporcionar información sobre la influencia de ésta en las reacciones.

2.2.10. HIDROGENACIÓN DE ACEITES Y GRASAS

La industria de aceites y grasas fue una de las primeras en utilizar la hidrogenación catalítica con el objeto de transformar productos líquidos en pastas o sólidos mejorando las cualidades de olor y gusto. Se usan aceites y grasas de origen vegetal (soya, algodón, girasol) y animal (pescado y ballena).

La hidrogenación se efectúa en reactores, donde se mezcla el aceite con el catalizador y se hace burbujear el hidrógeno a una temperatura de 120 a 150 °C. El hidrogeno reacciona en los dobles enlaces y transforma el aceite en un producto menos insaturado. Por ejemplo (Fig. 2.5).

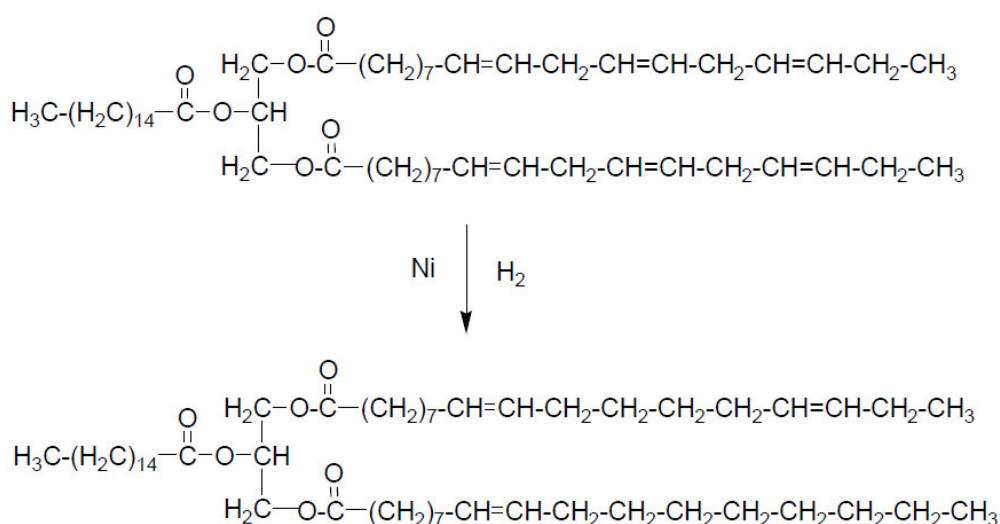


Fig. 2.5. Hidrogenación de ácidos grasos con catalizador de Ni

Fuente. Sanz, A.

Como catalizador se usa casi exclusivamente el níquel. Tras la reacción, se filtra el catalizador y se elimina todas las trazas de níquel residual hasta conseguir un nivel de 0,1 ppm o inferior.

2.2.11. SÍNTESIS DE CATALIZADORES

La obtención de materiales catalíticos con propiedades adecuadas hacia una reacción específica es de vital importancia para su aplicación en la industria química. Las propiedades de cada tipo de material (morfología, tamaño de cristal, propiedades texturales...) dependen esencialmente del método de síntesis; por tanto, es importante comprender los diferentes procedimientos o métodos para sintetizar los catalizadores (Hidalgo, 2011).

Existen gran variedad de técnicas de síntesis de catalizadores, aplicadas tanto en laboratorio como en la industria, como deposición química en fase gas e impregnación en fase líquida (Lashdaf, Krause, Lindblad, Tiitta y Venalainen, 2003), intercambio iónico (Berndt, Lietz, y Volter, 1996), método de deposición-precipitación, método sol-gel (Aramendia et al., 2007), fotodeposición (Aramendia et al., 2007), etc.

El método de síntesis del catalizador va a afectar en gran medida al tamaño, forma y homogeneidad de las partículas de metal, y con ello tendrá gran influencia en la actividad y selectividad que se va a obtener en las diferentes reacciones. Como ejemplo, Lashdaf y col. realizaron un estudio comparativo entre dos métodos de síntesis, deposición en fase gas e impregnación por humedad incipiente, en catalizadores de Pd y Ru, y su utilización en la hidrogenación de cinamaldehído líquido (Lashdaf et al., 2003). Según este estudio, las partículas de Pd y Ru obtenidas por el método de deposición en fase gas, son de menor tamaño que las obtenidas por impregnación en fase líquida y más selectivas en la reacción de hidrogenación del cinalmadehído.

2.2.11.1. Métodos de preparación de catalizadores

Los catalizadores sólidos pueden prepararse en polvos, cilindros, anillos y esferas. A veces se mezclan el portador y el catalizador en estado de polvo y después se le da a la mezcla la forma adecuada; en otros casos, se dispone el material activo sobre la superficie del portador, al que previamente se le ha dado la forma conveniente (Salvador, 2012).

Entre los métodos de preparación de catalizadores soportados más utilizados, se tienen:

2.2.11.1.1. Precipitación - Deposición:

Precipitación de un hidróxido, mediante la precipitación de una sal soluble del metal sobre el soporte que se mantiene en suspensión en la disolución.

La solución puede ser un oxalato, nitrato, sulfato, etc. y se obtiene un hidróxido o un carbonato del metal sobre el soporte.

La precipitación es controlada (pH) y con buena agitación y homogeneidad.

El precursor se lava, seca, calcina y se muele en polvo fino para obtener el catalizador.

2.2.11.1.2. Impregnación:

Se añade el soporte a una disolución que contiene la fase activa deseada y se elimina el disolvente por evaporación

- Contacto del soporte con la solución un cierto periodo de

tiempo.

- Secado del soporte para eliminar el líquido embebido.
- Calcinación
- Activación del catalizador mediante un pretratamiento adecuado

En el método de impregnación, se logra una buena interacción metal-soporte, con una alta dispersión de la fase activa, buenos efectos electrónicos de los enlaces y formas reducidas del metal sobre el soporte. Siendo la razón fundamental por la que se utilizó este método en la presente investigación.

2.2.12. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

La caracterización de un sólido mediante distintos métodos, tiene como finalidad conocer cuali y cuantitativamente cómo está constituido el catalizador tanto en el bulk como en la superficie y qué transformaciones sufre como consecuencia de un tratamiento térmico, por ejemplo una reacción química.

La caracterización de un catalizador nos proporciona tres tipos de información:

- Composición química y estructura (bulk y superficial).
- Textura y propiedades mecánicas.
- Actividad y selectividad catalítica.

2.2.12.1. Composición química y estructura

Se refiere al estudio de la composición, estructura y proporciones de las fases individuales presentes, la composición en el bulk y en la superficie;

la naturaleza y proporciones de los grupos funcionales que pueden estar presentes.

2.2.12.2. Textura y propiedades mecánicas.

Trata de la forma y tamaño de las unidades de catalizador, estructura de poro, área superficial total, disposición de las fases individuales entre sí. El estudio de las propiedades mecánicas se refiere a aquellas que son de importancia a nivel industrial, tales como: resistencia a la abrasión, dureza, resistencia al choque térmico, etc.

2.2.12.3. Actividad catalítica.

Es una medida cuantitativa de la habilidad de un catalizador de acelerar una reacción química bajo condiciones específicas. Se habla entonces de velocidad de reacción, o alguna cantidad relacionada con la velocidad de reacción por unidad de cantidad de catalizador, además de incluir selectividad a productos.

Aunque existe una gran variedad de técnicas usadas para la caracterización de sólidos y superficies, presentaremos las que se emplearon en la presente tesis. Las técnicas se desarrollaran en el capítulo de metodología.

- Espectroscopia de absorción atómica (AA)
- Difracción de rayos x (DRX)
- Microscopio electrónico de transmisión (TEM)
- Reducción a temperatura programada (TPR).

- Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K

La actividad catalítica se analizó con las siguientes técnicas:

- Índice de Yodo
- Cromatografía de gases

2.2.13. MEDIDAS DE ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR

Existen diversas formas de evaluar el funcionamiento de un catalizador, comercial o experimental. Algunas involucran medidas de reactividad, otras, desaparición de reactantes e incluso en función del área del catalizador.

Entre las medidas de actividad del catalizador la más común es el cálculo de conversión del reactivo limitante, en este caso reactivo A. Esto puede realizarse midiendo la cantidad del reactivo A, a la salida del reactor y comparando con la entrada del mismo compuesto, de manera porcentual (Klie, 2011).

En general, la ecuación para el cálculo de conversión más simple es:

$$X_A = \frac{FA_{in} - FA_{out}}{FA_{in}}$$

En esta ecuación, FA_{in} representa el flujo de entrada del reactivo al reactor, mientras que FA_{out} corresponde al flujo del reactivo A, a la salida del reactor. La cantidad del reactivo A que entra al reactor usualmente es conocido a nivel de laboratorio, pues trabaja con flujos de H₂/reactivo A. Para flujo del reactivo A, a la salida del reactor se utilizan métodos como cromatografía o espectroscopia para determinar la cantidad saliente del compuesto.

2.3. MECANISMO DE HIDROGENACIÓN DE LOS DOBLES ENLACES EN LOS ÁCIDOS GRASOS

Para transformar aceites vegetales en grasas sólidas se ha desarrollado una industria comercial a gran escala. La química de este proceso de conversión es esencialmente idéntica a la reacción de la hidrogenación catalítica de los alquenos.

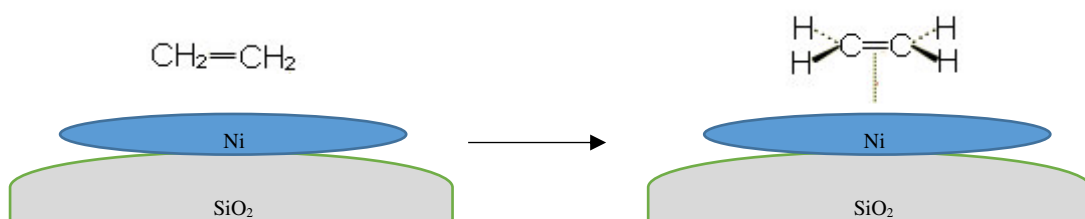
El uso de ciertas técnicas de caracterización de superficies como la Difracción de Rayos X y la Temperatura Programada de reducción (TPR), han permitido establecer la influencia de la composición superficial de catalizadores soportados sobre sus propiedades catalíticas. Se ha determinado que sobre la superficie de los catalizadores bimetálicos se forman sitios activos en los cuales el metal más activo para la hidrogenación (Níquel) permanece en estado de oxidación cero, mientras que el promotor de hierro se encuentra en estado oxidado en su mayoría;

En el catalizador de níquel soportado sobre aerosil, el mecanismo propuesto es el de **Horiuti-Polanyi**, el cual consiste en:

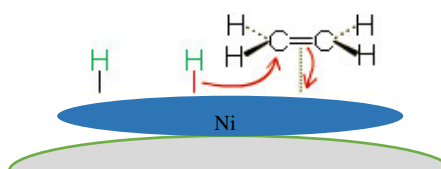
1. Disociación de la molécula de hidrógeno en la superficie del Níquel.



2. Formación de un enlace coordinado π con el metal



3. Adición reversible de un átomo de hidrógeno



4. Adición irreversible del segundo átomo de hidrógeno

Todos los pasos excepto el último son reversibles

Con este y algunos estudios posteriores (Farkas, 1938 y Twigg, 1950) se reconoció rápidamente que el papel más importante del catalizador en las reacciones de hidrogenación es la generación de hidrógeno atómico adsorbido.

2.4 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

Salvador (2012) estudia:

“La actividad de los catalizadores bimetálicos Ni- Cu sobre diferentes soportes, en la hidrogenación de aceite de soya, tratando de averiguar la mejor combinación níquel-cobre que produce una mayor actividad en un proceso de hidrogenación y utilizando soportes como arcilla, alúmina, óxido de titanio y carbón. Se determinó que el catalizador Ni-Cu/arcilla con una fracción molar 0,75 es más activo entre todos los preparados presentando un índice de Yodo de 57,95 a 4 horas de hidrogenación.”

Paredes (2003) estudia:

“Catalizadores del sistema Ni-Cu soportado en arcilla y alúmina en la reacción de hidrogenación de aceite de girasol. Se analizó la mejor combinación Ni-Cu sobre los soportes.

Se determinó que el tipo de soporte influye en el rendimiento del catalizador, siendo a tiempos mayores más activos los catalizadores soportados sobre arcilla. Igualmente se concluyó que el catalizador Ni-Cu/arcilla con una fracción molar 0.75 es más activo entre todos los preparados presentando una disminución del índice de Yodo de 56.95”

Linares, Hermosa y Garrido (1998) estudia:

“La promoción de metales del grupo VIII con metales del grupo IB observando un efecto sinérgico en la relación metálica con un 75% de Fe y 25% de Ag en la hidrogenación de dextrosa a sorbitol y una disminución en la temperatura de reducción del metal activo (Fe) al promoverlo con plata”.

Urresta, Ramirez, Ledezma, Zuluaga y Bolaños (2007) trabaja:

“Con hidrogenación catalítica de aceite de palma con sistemas bimetalicos tipo Cu-Ni soportados en ZnO.

Este trabajo muestra el estudio de la reacción de hidrogenación del aceite de palma utilizando un proceso catalítico heterogéneo con sólidos tipo Cu-Ni soportado en ZnO a 40 bar de presión y 200°C de temperatura con el fin de producir alcoholes grasos. A partir de los resultados de este trabajo podemos afirmar que los sólidos tipo Cu-Ni y Ni soportados en ZnO son efectivos para la hidrogenación del aceite de palma transformándolo en una mezcla de alcoholes y ácidos grasos”.

Guerrero, Guyen, Couerson y Royer (2006) estudia:

“Catalizadores Fe/SiO₂ para la oxidación selectiva de metano hasta formaldehído. Los resultados obtenidos permiten establecer que el catalizador de hierro soportado sobre sílice y preparado por el método sol-gel en las condiciones propuestas en el presente estudio es una buena alternativa para mejorar la productividad del formaldehído en la oxidación selectiva del metano y que el punto importante del manejo de la reacción no solo está en la definición del catalizador de hierro sino también en el método de preparación, debido a que el proceso de formación del sólido es básico en la dispersión metálica”.

Balbuena y Loaiza (2007) estudia:

“Actividad de los catalizadores de níquel soportado sobre sílice (Ni/SiO₂) preparados en ambiente ácido y básico para el reformado de metano a hidrogeno. Los métodos del amonio y de impregnación se usaron para preparar catalizadores de níquel soportados sobre sílice. Las pruebas de caracterización indican que la composición química estructural de estos sólidos es diferente. La fase metálica predominante en el catalizador de impregnación es de baja temperatura y representa el NiO, mientras que el catalizador preparado por el método del amonio presenta una fase de metálica de alta temperatura asignable a un filosilicato de níquel”.

Tingzhen, Hulin, Yong, Hongwei y Yongwang (2014) trabaja:

Sobre un catalizador bimetalico de síntesis Fischer-Tropsch de hierro-níquel. Los efectos del promotor de níquel sobre el rendimiento de un catalizador bimetalico de Fe-Ni fueron estudiados sistemáticamente. Para los catalizadores promocionados con níquel, los catalizadores frescos se

componen principalmente de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y NiFe_2O_4 . La adición de níquel mejora la dispersión de óxidos de hierro, lo que conduce a un aumento del área superficial del catalizador y una disminución del tamaño del cristalito de óxido metálico. La presencia de níquel mejora la reducción y carburación en H_2 y CO , respectivamente, mientras suprime la formación de los carburos de hierro en la reducción de gas de síntesis. El catalizador puro de hierro (Ni-00) tiene la mayor actividad inicial de FTS (65,0%), mientras que la actividad disminuye significativamente con el tiempo en flujo debido a la oxidación del carburo de hierro. La actividad del catalizador (Ni-15) con alto contenido de níquel es más estable que la del catalizador de hierro puro. La incorporación de níquel aumenta la selectividad al metano y disminuye la selectividad a los hidrocarburos pesados

Atilano, Calvo, Sierra, y Iriarte (2016) estudia:

“La Hidrogenación selectiva del aceite de girasol sobre catalizadores de Ni. Este trabajo se centra en la influencia del soporte y el método de preparación sobre la actividad y selectividad de los catalizadores de níquel en la hidrogenación del aceite de girasol. Los catalizadores se prepararon sobre soportes de sílice y alúmina siguiendo las técnicas incipientes de impregnación por humedad y deposición-precipitación. Con respecto a la velocidad de hidrogenación global, los catalizadores preparados sobre soporte de sílice son más activos que los preparados sobre alúmina, probablemente debido al tamaño de poro más grande del primero. A este respecto, los catalizadores preparados sobre sílice son más activos y producen ácidos grasos menos saturados”.

Sitthisa, Wei, y Resasco (2011) estudia:

“Conversión selectiva de furfural a metilfurano sobre catalizadores bimetálicos Ni-Fe soportada sobre sílice. La conversión de furfural con H_2

sobre catalizadores bimetálicos Ni y Ni-Fe soportados con SiO₂ se ha investigado a 1 bar en el intervalo de temperaturas de 210 - 250°C. La conversión de furfural en catalizadores de Ni/SiO₂ puro produce principalmente descarbonilación debido a la formación favorable de especies de acilo, que se pueden descomponer fácilmente en furano y CO a alta temperatura. Con superficies de Ni, por el contrario, el alcohol furfurílico se produce en cantidades bajas significativas, lo que a su vez da como resultado una baja formación de 2 metilfurano. Mediante la adición de Fe a los catalizadores, se forman aleaciones de Ni-Fe, como se evidencia por TPR y DRX. La selectividad del producto se cambia drásticamente a 2-metilfurano mientras se suprimen los productos de descarbonilación y sus derivados. Esta reducción de la descarbonilación puede atribuirse a un aumento de la estabilidad de las especies de superficie η^2 (C,O). El aumento de la interacción del O del carbonilo con las superficies a través de la interacción Fe-O dificulta la formación de especies acilo, que es responsable de la descarbonilación”.

Mandado (2014) estudia:

“La preparación, caracterización y ensayo de catalizadores bimetálicos de Ni-Fe para la hidrodesoxigenación (HDO) de compuestos fenólicos derivados de la lignina. Estudia las interacciones entre el hierro y el níquel en la superficie del catalizador. Las técnicas de caracterización empleadas han podido aclarar las estructuras superficiales formadas en los diferentes catalizadores monometálicos y bimetálicos. Mientras el catalizador Ni presenta un claro pico de reducción del óxido al níquel metálico, el catalizador Fe apenas sufre reducción, eso es debido a la dificultad que existe para reducir el hierro bajo estas condiciones. En cuanto a los catalizadores bimetálicos, se han encontrado dos tipos de estructuras diferentes: aleación Fe-Ni y cristales de óxido de níquel embebidos en los poros de la sílica. El catalizador bimetálico es el que presenta una combinación de estructuras más homogéneas debido al método de co-impregnación; en cambio, otros dos

catalizadores bimetálicos preparados por impregnación secuencial muestran un mayor pico de aleación o de níquel cristalino dependiendo del orden. Cuando se aplica el hierro sobre el níquel, sólo encontró aleación, ya que el hierro se puede situar sobre el níquel facilitando su reducción.

Cuando se procede a añadir níquel sobre hierro, aunque también se forma aleación, presenta un incremento importante del pico del níquel cristalino”.

Rio, Cardeño, Rios y Peña (2015) trabaja:

“En la hidrogenación de Aceite Crudo de *Jatropha* para Aplicaciones Industriales. De acuerdo a los resultados del diseño de experimentos, las variables que más influyeron en el grado de hidrogenación del aceite de *Jatropha* fueron la temperatura y la presión. El resultado más relevante fue la obtención de un alto porcentaje de hidrogenación sobre el aceite crudo de *Jatropha* (sin refinar), mayor al 98%, empleando el catalizador Ni/sílice a condiciones de 20 bar, 200°C y 0,1% de catalizador.

El catalizador Ni/Sílice mostró mayor actividad que el catalizador Ni/Alúmina; esto se debe a una mayor área superficial de 232m²/g y un menor tamaño de poro de 5.38nm, además de a una más alta estabilidad a la oxidación al presentar menor área de reducción en TPR. Esta alta estabilidad a la oxidación del catalizador Ni/sílice conduce también a su alto grado de reutilización, evidenciado en cuatro reutilizaciones que arrojaron 97% de hidrogenación. Variando las condiciones de temperatura, presión y tiempo de reacción se puede ajustar, según la conveniencia, el porcentaje de hidrogenación del aceite de *Jatropha*, así como su perfil de compuestos saturados, mono-insaturados y poli-insaturados. Con esto se obtiene una amplia gama de productos derivados del aceite de *Jatropha* para aplicaciones industriales no comestibles”.

Contreras et al (2015) estudia:

“Preparación, caracterización y evaluación de catalizadores Ni (%peso)/ZSM-22Mes- Al_2O_3 para la hidrodeshidrogenación de ácido oleico. Se prepararon catalizadores Ni(X)/ZSM-22Mes- γ - Al_2O_3 tratado con solución de NaOH y HCl para generar meso poros. La zeolita modificada (ZSM-22Mes) se incorporó en una matriz de γ - Al_2O_3 y posteriormente se le impregnó níquel con diferentes cargas (X=1, 2.5, 5 y 7.5 % en peso). La reacción de hidrodeshidrogenación de ácido oleico se realizó a 350 °C en presencia hidrógeno a 15 bar de presión. La conversión de ácido oleico aumenta al aumentar el porcentaje de níquel, pasando por un máximo y luego disminuye con el catalizador de 7.5 %. Las altas cargas de Ni promueven la hidrogenación del doble enlace del ácido oleico produciendo ácido esteárico. El hecho de que la conversión de ácido oleico tenga un máximo y luego disminuya puede atribuirse a que para la mayor carga metálica (7.5% Ni) la dispersión de la fase activa disminuye al aglomerarse en cúmulos grandes de níquel, que posiblemente se encuentran en la superficie externa de la zeolita ZSM-22Mes, tal como se pudo observar en la microscopia electrónica de transmisión. Por otra parte, la selectividad de los catalizadores de níquel soportados ZSM-22- γ - Al_2O_3 se direcciona a cargas bajas de níquel; con 2.5 % en peso de Ni, se mueve la selectividad hacia la reacción de hidrodeshidrogenación para dar heptadecano como principal producto de reacción.

Los principales productos de interés detectados en la reacción del ácido oleico fueron el heptadecano y el ácido esteárico”.

3. METODOLOGÍA

3.1. MÉTODO DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

La preparación de catalizadores constituye el saber-como de todo proceso catalítico, pues gran parte de sus propiedades depende de las condiciones experimentales de su obtención. La síntesis del catalizador representa el secreto del diseño catalítico.

El método elegido para la preparación de catalizadores fue el de impregnación secuencial. El soporte se sumerge en una disolución de componente activo. Este precursor soluble se fija sobre la superficie del soporte.

La impregnación del soporte se realiza mezclándolo con la disolución de los precursores, con agitación y a una temperatura que permita que el líquido de la solución se evapore.

La pasta húmeda es retirada y secada en la estufa para que el resto de los precursores precipite.

Luego del secado, la muestra se calcina con la finalidad de eliminar los aniones de la sal y quedar con el componente activo o precursor oxido y finalmente, si fuera el caso, la reducción previa a la reacción o la reducción en el reactor para obtención del metal activo. Anderson y Fernandez (2005).

3.1.1. REACTIVOS Y MATERIALES

En la síntesis de los catalizadores se utilizaron los siguientes reactivos:

- Nitrato de Níquel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; pureza 99% de Riedel-Haen.
- Nitrato de Hierro, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; pureza 98% de Riedel-Haen.
- Agua desionizada.
- Aerosil, SiO_2 , pureza 98,9%.
- Gas hidrógeno; pureza 99,95% de praxair.

Equipos utilizados:

- Balanza Analítica de 220 g de capacidad y con una precisión de 0,1 mg.
- Mufla
- Estufa
- Cocinilla con agitación magnética.

Material de vidrio:

- Vasos de precipitado de 100 y 250 mL.
- Mortero y pilón de porcelana
- Crisol de porcelana de 100 mL.
- Bagueta de vidrio
- Espátula de acero

3.1.2. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Se preparó por el método de impregnación 5 catalizadores del sistema Ni-Fe, soportado en aerosil (SiO_2), con un porcentaje teórico de 9,09 % en

peso de carga metálica. La preparación de los catalizadores se realizó utilizando soluciones de nitrato de hierro y nitrato de níquel en cantidades adecuadas para lograr las fracciones molares entre 0 – 1 con respecto al níquel (tabla 3.1).

Los catalizadores se prepararon por impregnaciones sucesivas de nitrato de hierro y nitrato de níquel sobre el soporte aerosil. La impregnación de nitrato de hierro se realizó a una temperatura de 343 K, secando luego a 373 K durante 2 horas; posteriormente se impregnó el nitrato de Níquel a 343 K. El producto obtenido se seca a 373 K durante 2 horas y se calcina a 823 K durante 4 horas obteniendo los óxidos de los precursores sobre el soporte.

Tabla 3.1. Pesos de las sales precursoras de níquel y hierro para la obtención de los catalizadores soportados sobre aerosil con un 9,09 % de contenido metálico.

Catalizador (Ni/(Ni+Fe))/aerosil	Fracción Molar	Peso (g) Ni(NO ₃) ₂	Peso(g) Fe(NO ₃) ₃
1	1,00	4,9529	0
2	0,75	3,7602	1,7419
3	0,50	2,5378	3,5271
4	0,25	1,2849	5,3571
5	0,00	0	7,2336

3.1.3. REDUCCIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los óxidos de los metales activos soportados sobre aerosil se redujeron solo antes de las pruebas de actividad en un reactor de reducción preparado para tal fin.

Esto se realizó colocando 0,7 gramos de catalizador en un reactor y haciendo pasar 50 mL/min de H_2 .

El reactor es un tubo de vidrio pirex de 60 cm de largo y 0,7 cm de diámetro. Cuenta también con un mayor diámetro en el medio (1,4 cm). Se usa lana de cuarzo para impedir que el catalizador se mueva de la parte media del tubo. El reactor está colocado dentro de un horno eléctrico tubular con temperatura controlada. A su vez está conectado a un regulador de caudal de hidrogeno y nitrógeno (**fig. 3.1**).

Para la reducción, el catalizador fue situado en el reactor, el cual fue calentado hasta 773 K bajo un flujo de N_2 de 50 mL/min, y mantenido a esta temperatura durante 30 min. Esto asegura que no hay ninguna interferencia debido a alguna impureza. Seguidamente se hace pasar 50 mL/min de hidrogeno durante 4 horas y posteriormente se deja enfriar hasta temperatura ambiente.

El diagrama de flujo para la síntesis de los catalizadores se muestra en la figura 3.2 y 3.3.

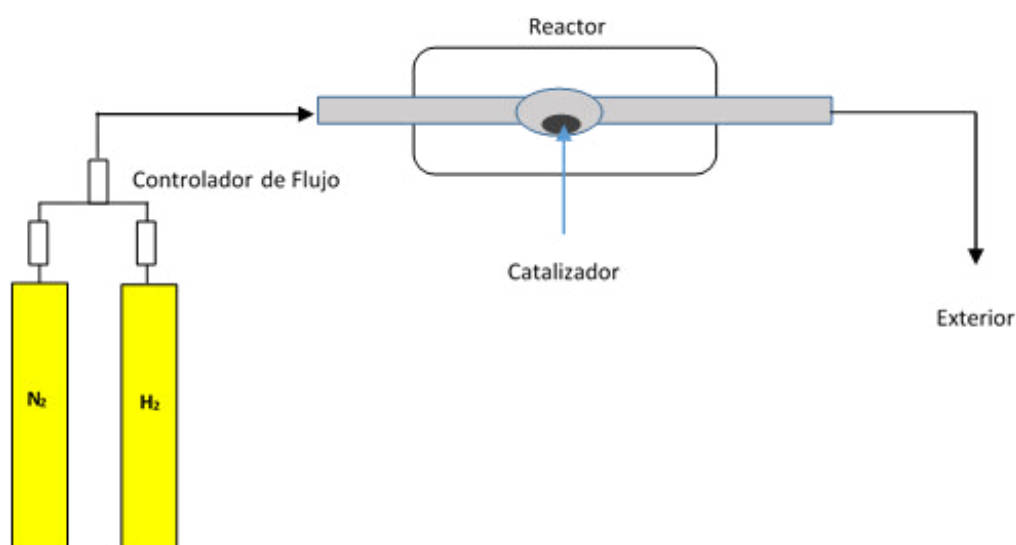


Fig. 3.1. Esquema del sistema utilizado para la reducción de los catalizadores.

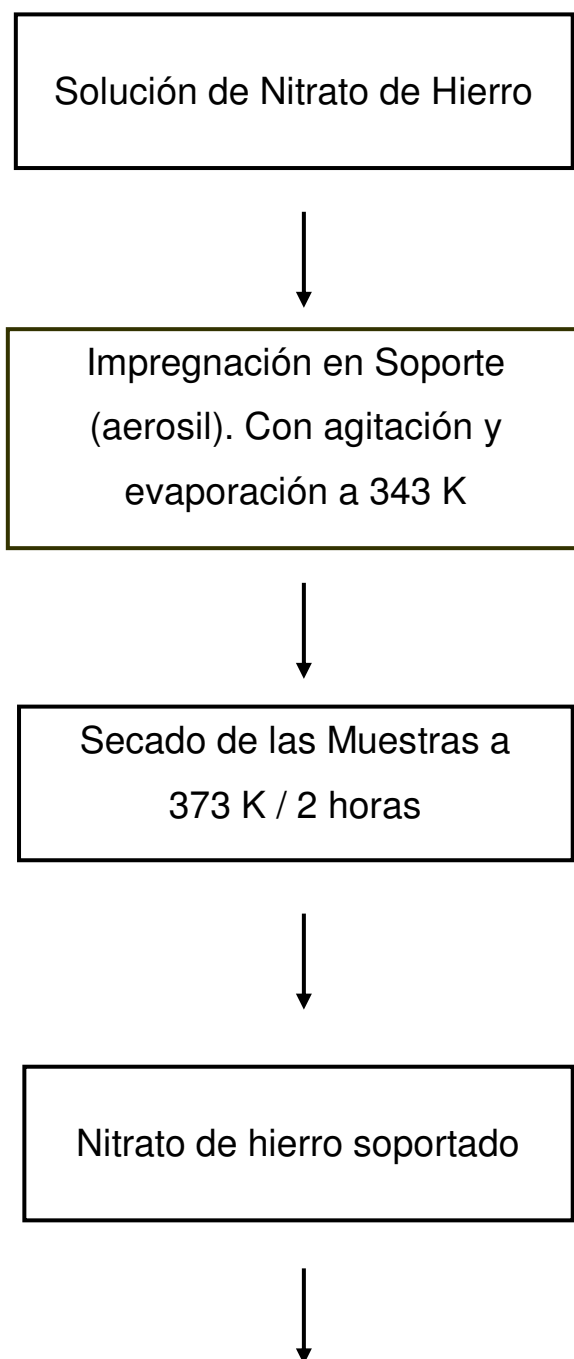


Figura 3.2. Diagrama de flujo para la síntesis de catalizadores. Impregnación de nitrato de hierro.

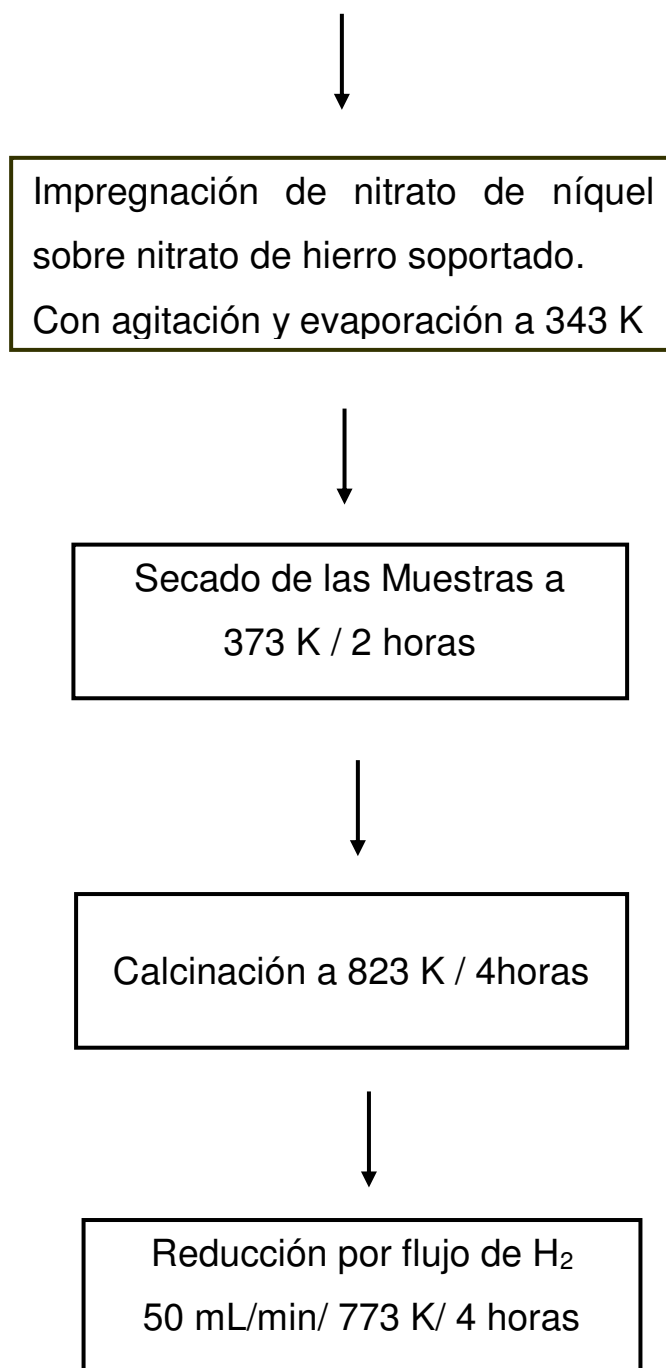


Figura 3.3. Diagrama de flujo para la síntesis de catalizadores. Impregnación de nitrato de níquel.

3.2. ANÁLISIS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización de un sólido mediante distintos métodos, tiene como finalidad conocer cómo está constituido el catalizador y qué transformaciones sufre como consecuencia de un tratamiento térmico, por ejemplo una reacción química.

Las muestras preparadas fueron caracterizadas por las técnicas de Difracción de Rayos X, Espectroscopia de Absorción Atómica, Reducción a Temperatura Programada (TPR), Microscopia Electrónica de Transmisión e Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K.

3.2.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATOMICA

La absorción atómica es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos del Sistema Periódico. El método consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. La fuente de energía de esta técnica es una fuente luminosa (una lámpara de cátodo hueco), con un espectro electromagnético que abarca desde la radiación visible hasta la ultravioleta (Servicio Geológico Mexicano, 2017).

La nube representa idealmente los átomos libres de cualquier fuerza de enlace molecular. Cuando la energía luminosa es equivalente a la necesaria para que el átomo pase de sus niveles energéticos más bajos a los más altos, es absorbida y causa la excitación del átomo. El haz luminoso atraviesa la nube muestra y su absorción es detectada por un espectrómetro (fig. 3.4). Para determinar las concentraciones de los elementos mediante esta técnica analítica, los átomos deben estar completamente libres de todo enlace que exista en el estado sólido o líquido, pues los electrones no absorberán del

haz las longitudes de onda específicas si se encuentran de algún modo ligados con los átomos que les rodean. La solución de ensayo es aspirada como una fina niebla dentro de una llama, donde se convierte en vapor químico (Servicio Geológico Mexicano, 2017).

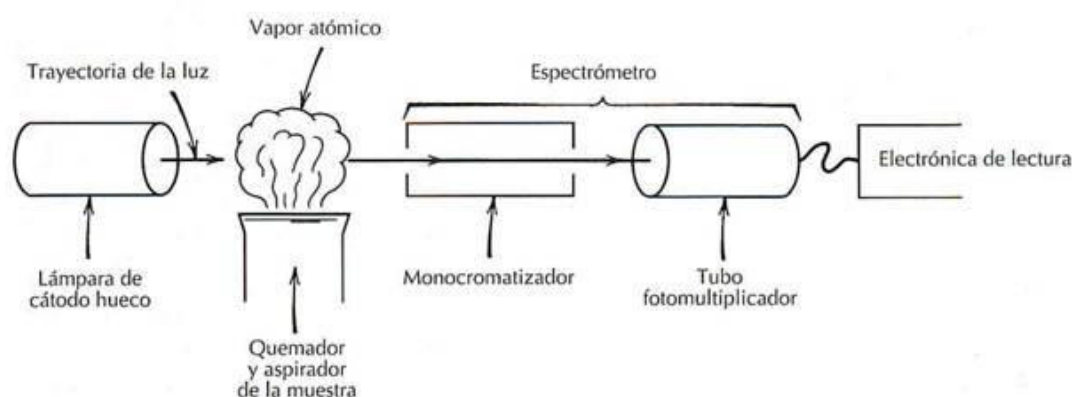


Figura 3.4. Esquema de los componentes principales de un espectrómetro de absorción

Fuente. Tomado de Cornelis, Klein. *Manual de Mineralogía*. Cuarta edición. 2001. Pág. 147

La intensidad luminosa incidente procede de una lámpara de cátodo hueco, la cual tiene corrientes elevadas, y produce la emisión de un espectro de rayas que es característico del elemento excitado en el tubo catódico. De este espectro se selecciona como fuente luminosa una sola raya de alta intensidad y de una longitud de onda específica. Posteriormente, se selecciona de modo que la línea espectral emitida por la lámpara catódica sea la misma que la del elemento analizador en el vapor atómico.

La muestra vaporizada absorbe energía en el valor del tubo catódico, y el tubo fotomultiplicador mide la reducción final de intensidad debida a la absorción.

El análisis cuantitativo para la obtención experimental del níquel y hierro en cada uno de los catalizadores preparados, se realizó por la técnica

de Espectroscopia de Absorción Atómica en un AAnalyst 400, Perkin Elmer (fig. 3.5).

Este análisis se llevó a cabo en el Laboratorio de Digesa, ministerio de salud. Las condiciones del equipo para el análisis de níquel, fueron: Intensidad de lámpara 15 mA, longitud de onda 232 nm. y una llama acetileno-aire. Para el hierro se trabajó con una intensidad de lámpara de 15 mA, longitud de onda de 248,3 nm. y una llama acetileno-aire.

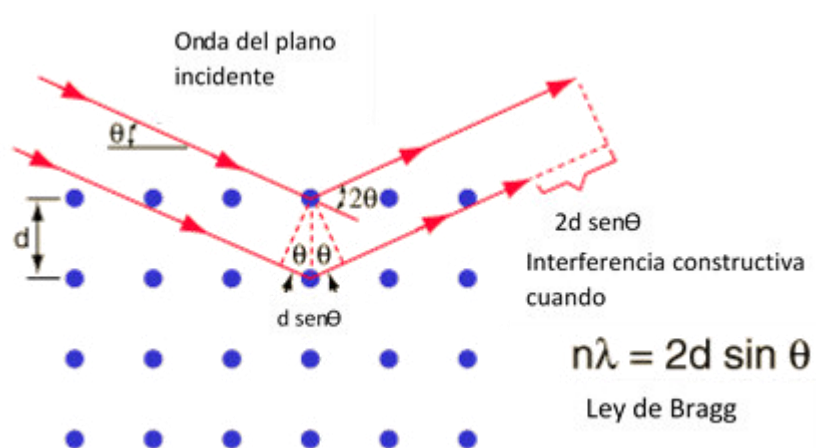


Fig. 3.5. Equipo de absorción atómica. AAnalyst 400. Perkin Elmer

3.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La Difracción de Rayos X está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los Rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los Rayos X se difractan con ángulos que

dependen de las distancias interatómicas (fig. 3.6). El método analítico del Polvo al Azar o de Debye-Scherrer consiste en irradiar con Rayos X sobre una muestra formada por multitud de cristales colocados al azar en todas las direcciones posibles. Para ello es aplicable la Ley de Bragg: $n\lambda = 2d \sin\theta$, en la que “d” es la distancia entre los planos interatómicos que producen la difracción (Zhang et al., 2003).



Fuente. Macias (2012)

Fig. 3.6 Difracción de Rayos X producida por los planos de un cristal

Aplicaciones

La difracción de rayos-x es un método de alta tecnología no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales, incluso fluidos, metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas y semiconductores (Zhang et al., 2003).

Otras aplicaciones son el análisis cuantitativo de compuestos cristalinos, la determinación de tamaños de cristales, la determinación del coeficiente de dilatación térmica, así como cálculos sobre la simetría del cristal y en especial la asignación de distancias a determinadas familias de planos y la obtención de los parámetros de la red (Zhang et al., 2003).

La identificación de las fases presentes en los catalizadores se realizó por difracción de rayos X. El análisis se llevó a cabo en el Laboratorio de Rayos X de la Facultad de Física de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. El equipo utilizado fue un RIGAKU, modelo MINIFLEX.

Las condiciones de operación que se usaron fueron 30 Kv y 15 mA, con una velocidad de barrido de 2 grados / minuto y un intervalo de ángulos de Bragg (2θ) de 10 a 120 grados. Como lámpara se usó un tubo de cobre.

La identificación de las fases se realizó con ayuda de las fichas JCPDS.

3.2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre una CCD que puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes (Cardiel, 2016).

La imagen del TEM tal como se ha descrito ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina (Cardiel, 2016).

La muestra fue colocada sobre una rejilla porta muestras estándar para microscopía electrónica de 300 mesh con membrana de parlodion. La muestra se analizó con un Microscopio Electrónico de transmisión EM 400 Philips,

operando a 80kV, que se encuentra en el Laboratorio de microscopia del IPEN. (fig. 3.7).



Fig. 3.7 Equipo de microscopia electrónica de transmisión

3.2.4. REDUCCION A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

En la técnica de TPR el catalizador es sometido a un aumento de la temperatura, mientras que una mezcla de gas reductor fluye por ella (fig. 3.8). El porcentaje de reducción se obtiene a partir de la medición continua y mediante el seguimiento del cambio en la composición de la mezcla de gas después de pasar por el reactor (Medina, 2013).

La técnica de TPR, permite esclarecer ciertos fenómenos importantes, tales como:

- 1.- La interacción del metal-soporte.
- 2.- El efecto del pre-tratamiento sobre la reducibilidad de catalizadores.

3.- El efecto de aditivos metálicos como promotores de la reducibilidad.

La reducción a temperatura programada, nos permite estudiar fases reducibles cuya concentración puede estar por debajo del límite de detección de difracción de rayos X (DRX). Esta técnica se basa en el hecho de que los procesos de reducción de una especie, en atmósfera reductora, dependen de su estado de oxidación, del tamaño de la partícula y de su naturaleza química, es decir, del compuesto que éste está formando (Medina, 2013).

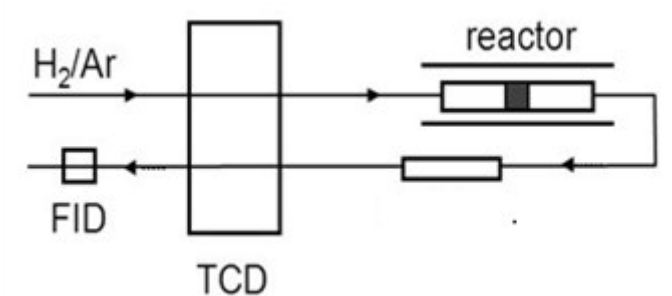


Fig. 3.8. Esquema de reducción a temperatura programada

Para llevar a cabo estos estudios se utilizó el equipo Micromeritics TPD/TPR 2900, el cual se encuentra en el laboratorio de la Facultad de Ciencias Químicas- Departamento de Fisicoquímica, de la Universidad de Concepción, en el país de Chile.

Se cargaron en el reactor 0,2 g de catalizador. A continuación, el reactor se purga con 20 mL/min de Ar puro durante 10 minutos, para luego colocar la mezcla reductora consistente en un flujo de 40 mL/min de 5% H₂ balanceado en Ar. El reactor es calentado utilizando una rampa de temperatura de 10 °C por minuto hasta 1050 °C. El consumo de hidrógeno se determina a través de una celda de conductividad térmica (TCD). Estos experimentos permiten conocer los distintos tipos de especies de óxidos (metálicos) presentes en la superficie del catalizador, de acuerdo a las distintas temperaturas de

reducción, y permite estimar la cantidad relativa de cada una de estas especies, de acuerdo al área bajo la curva de consumo de H₂.

3.2.5. ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE N₂ A 77 K

La caracterización textural se realizó mediante la adsorción de nitrógeno a 77K, en un equipo Micromeritics Gemini 2370 ubicada en el Departamento de Fisicoquímica, de la Universidad de Concepción, en el país de Chile. Para obtener la isoterma de adsorción se emplean aproximadamente 0,2 g de muestra previamente desgasificada a 350 °C durante tres horas en flujo de nitrógeno. Durante la adsorción de nitrógeno, el porta muestra se mantiene sumergido en un baño de nitrógeno líquido a 77K, y se varía la presión relativa de nitrógeno de 0,0001 hasta 0,99.

Los datos obtenidos del equipo son los cambios de presión en el tubo de muestra y el volumen adsorbido los que se emplean para evaluar la superficie de la muestra por la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (1938) que se muestra en la Ecuación 3.1. (Rodríguez, 2016).

$$\frac{P/P^0}{a(1-P/P^0)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} \frac{P}{P^0} \quad \text{.....Ec 3.1}$$

Donde:

P° = presión de saturación del nitrógeno líquido a -196°C.

P = presión experimental de equilibrio del gas adsorbido.

a = cantidad experimental de N₂ adsorbido para una masa de catalizador (molec N₂ g⁻¹).

a_m = capacidad de la mono capa (molec N₂ g⁻¹).

Conocida la capacidad de la mono capa a_m, entendida como el número de moléculas requeridas para cubrir una masa unitaria con una monocapa de adsorbato; si se conoce el área cubierta por una molécula, se puede calcular

S_{BET} con la Ecuación 3.2:

$$S_g = a_m \times N_0 \times \sigma_{\text{N}_2} \times 10^{-20} \dots\dots\dots \text{Ec. 3.2}$$

donde:

σ_{N_2} = sección transversal de la molécula de nitrógeno (\AA^2).

10^{-20} = factor de conversión de unidades ($\text{m}^2 \text{\AA}^{-2}$).

N_0 = Número de Avogadro.

3.2.5.1. Teoría de Polanyi-Dubinin. Ecuación de Dubinin Radushkevich (1935)

Toda la teoría de Dubinin se basa en la de Polanyi, sobre todo en el hecho de que los microporos se caracterizan por el llenado del volumen de los mismos con adsorbato como líquido en un proceso de adsorción física (Martín,1990).

El cálculo del volumen de microporos se realizó mediante la aplicación de la ecuación correspondiente a la teoría de Dubinin-Radushkevich (DR) a la isoterma de adsorción. La ecuación es conocida, con frecuencia, como la ecuación Dubinin Radushkevich, que se abreviará de ahora en adelante como D.R. (Martín,1990).

$$\log V = \log V_0 - D \log^2 (P_0/P) \dots\dots \text{Ec. 3.3}$$

En la que V es el volumen de adsorbato condensado en los microporos para un valor de temperatura T y presión relativa P_0/P , mientras que V_0 representa el volumen total de microporos accesibles al adsorbato; D es una constante: De acuerdo con la ecuación, la representación gráfica de $\log V$ frente a $\log^2 (P_0/P)$ es una línea recta cuya intersección con el eje de ordenadas permite obtener el valor del volumen de microporos V_0 , parámetro

más importante y que mejor caracteriza a un sólido microporoso, según Dubinin (Martín,1990).

Aunque Dubinin establece que su ecuación es estrictamente aplicable hasta presiones relativas de 10^{-3} , el rango práctico de aplicabilidad de la ecuación D.R. oscila entre valores de presiones relativas comprendidos entre 10^{-5} y 0,2-0,4. (Martín, 1990).

En la figura 3.9 se puede observar que a presiones relativas (p/p_0) menores de aproximadamente 0,2 la ecuación es lineal pudiendo calcularse el volumen de microporo en ese rango. A presión relativa cercana a la unidad se calcula el volumen total de poro.

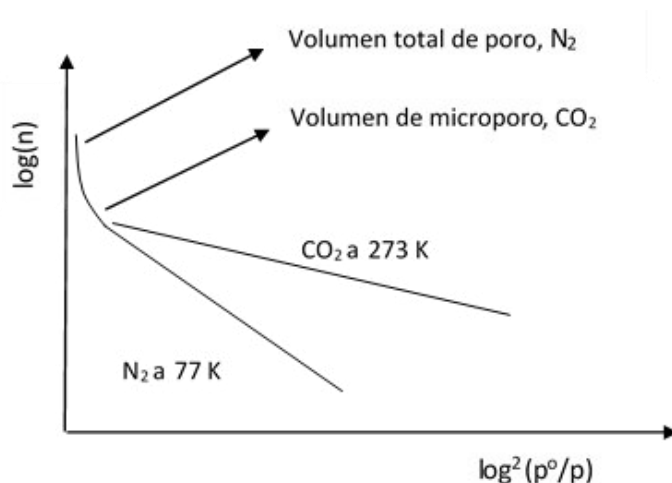


Fig. 3.9. Ejemplo de un ploteo de Dubinin - Radushkevich

También se puede expresar la ecuación 3.3 de la siguiente forma (Rouquerol, Rouquerol and Sing, 1999).

$$\log(n) = \log(n_o(\text{mic})) - D \log^2(p/p_0)$$

Donde el volumen del microporo, $V_o(\text{mic})$:

$$V_o(\text{mic}) = n_o (\text{mic}) \times M/p$$

Donde n_o es la capacidad específica del microporo (moles/g), M es la masa molar del adsorbato y p es el promedio de densidad absoluta del adsorbato, cual es generalmente asumido como absoluta del líquido adsorbente (($p(\text{N}_2)$: 0,81 g/cm³).

3.3. MEDIDA DE ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES

Los análisis de actividad se realizaron en el laboratorio del grupo de investigación de catálisis y medio ambiente de la Facultad de Química e Ing. Química de la U.N.M.S.M.

El termino actividad se refiere al estudio del comportamiento catalítico del catalizador en una reacción estudiada bajo condiciones controladas que incluye además el análisis de los productos de reacción.

Existen diversas formas de evaluar el funcionamiento de un catalizador comercial o experimental. Algunas involucran medidas de reactividad, otras desaparición de reactantes e incluso en función del área del catalizador (Klie, 2011).

En este trabajo, se ha utilizado como aceite de investigación el aceite de sachá inchi (*Plukenetia volubilis* L.) de la marca el Olivar, la cual se comercializa en los mercados peruanos y se adquirieron en un supermercado local.

3.3.1. PERFIL DE ÁCIDOS GRASOS DE ACEITE DE SACHA INCHI

En el estudio publicado en la Revista Colombiana de Ciencias Químicas Farmacéuticas (Patuña et al., 2016) se reporta la composición de ácidos grasos en el aceite de sachá inchi. En la Tabla 3.2 se puede observar su alto contenido de ácidos grasos insaturados. El segundo más abundante de los ácidos grasos en el aceite de sachá inchi es el ácido linoleico (C18:2, omega-6), el cual cumple la función de controlar y reducir el colesterol de las grasas saturadas acumuladas, además de ser fundamental en la formación de tejido nervioso y del tejido ocular. Asimismo, el aceite de sachá inchi es rico en ácido linolénico (C18:3, omega-3); más de la mitad de la grasa del

cerebro es omega-3; por lo tanto, este aceite permite el desarrollo de la inteligencia del hombre desde la etapa fetal

Tabla 3.2. Composición en ácidos grasos del Aceites de Sacha Inchi,

Acidos grasos	Porcentaje(%)
C16:0	3,93
C18:0	2,67
C18:1	8,93
C18:2	35,47
C18:3	45,87

Fuente. Pastuña (2016)

3.3.2. PROCEDIMIENTO PARA ANALIZAR LA ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES

La actividad de estos catalizadores se estudió mediante la reacción de hidrogenación del aceite de Sacha inchi. Se trabajó con 1 g. de catalizador y 200 g. de aceite en un reactor batch de 250 ml a una temperatura de 455 K, 500 r.p.m. y 200 mL/min de hidrógeno, durante 4 horas. La reacción de hidrógenación se llevó a cabo en una atmósfera libre de oxígeno, para lo cual se utilizó nitrógeno (fig. 3.10).

Luego de 4 horas, se tomó una alícuota de muestra hidrogenada y se procedió a determinar el Índice de Yodo y la composición de ácidos grasos.

El caudal de hidrogeno se controló con un flujómetro de la marca Cole Parmer para medición de caudales bajos; se verifico el flujo con un calibrador de caudal por burbuja para laboratorio.

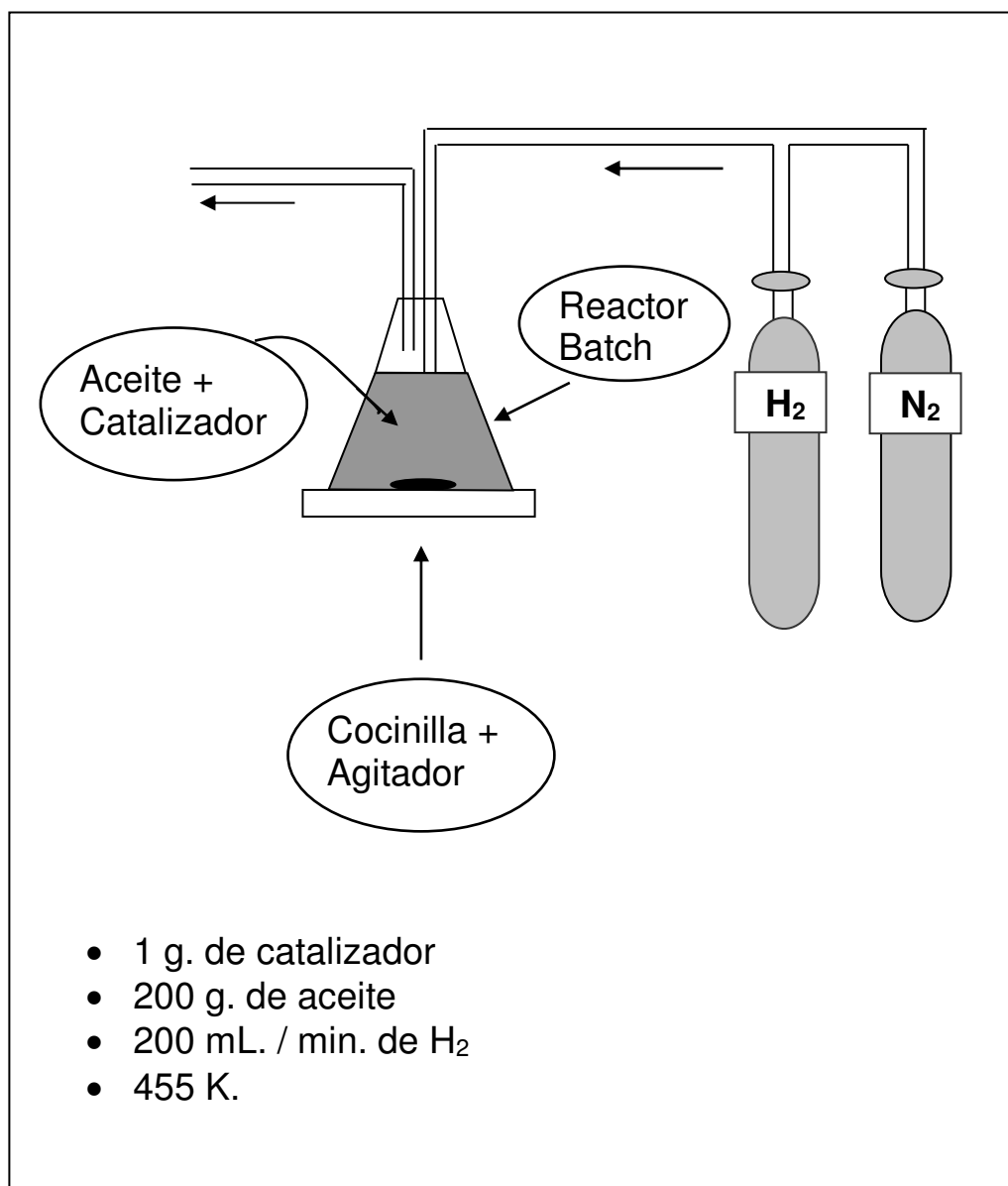


Fig. 3.10 Esquema del sistema utilizado para el análisis de Actividad de los catalizadores

3.3.3. ÍNDICE DE YODO

El índice de iodo es una medida de la insaturación de los aceites y grasas y se define como la cantidad de gramos de iodo que son absorbidos por 100 g de grasa. El procedimiento general implica la adición de un exceso de halógeno a la muestra, reducción de este exceso con yoduro de potasio y, finalmente, su titulación con tiosulfato de sodio, empleando almidón como indicador.

PROCEDIMIENTO

- 1) Pesar 0,20 g de aceite en un matraz de 250 mL
- 2) Añadir 20 mL de tetracloruro de carbono y 25 mL de reactivo de Wijs
- 3) Dejar en reposo 30 minutos, en un lugar oscuro.
- 4) Añadir 20 mL de solución KI al 15% y 100 mL de agua destilada, agitar.
- 5) Titular con solución de tiosulfato de sodio 0,1N empleando almidón como indicador, hasta desaparición del color azul.
- 6) Hacer prueba en blanco.

Se calcula el índice de yodo mediante la siguiente fórmula:

$$I = (V_t - V_m) N \times 12,69 / G$$

En donde:

I = Índice de yodo.

V_t = Volumen de solución de tiosulfato de sodio gastado en la titulación del blanco, en cm^3 .

V_m = Volumen de solución de tiosulfato de sodio gastado en la titulación de la muestra, en cm^3 .

N = Normalidad de la solución de tiosulfato de sodio.

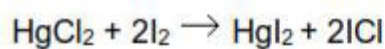
12,69 = Equivalente del yodo.

G = Masa de la muestra en gramos.

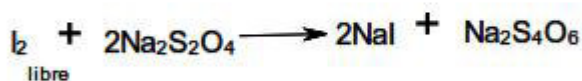
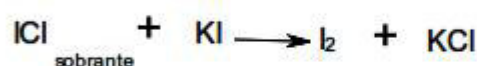
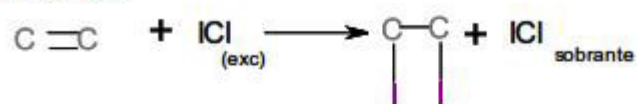
Estos análisis se llevaron a cabo en el laboratorio de control de calidad de la empresa MONTANA SA

REACCIONES

Reactivo wijs



Muestra



Blanco



3.3.4 COMPOSICIÓN DE ÁCIDOS GRASOS

Para determinar la composición de ácidos grasos, se realizaron análisis de cromatografía de gases.

La cromatografía de gases es una técnica cromatográfica en la que la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de un mechero de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. A diferencia de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no

interactúa con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna. Por su gran versatilidad y fácil manejo, su uso se ha difundido en diversos campos de la investigación científica y en la industria, es una herramienta fundamental para determinar la calidad de materias primas y productos lanzados al mercado.

Debido a la complejidad de la estructura de los ácidos grasos y a la dificultad de determinar exactamente la composición de una grasa mediante los análisis tradicionales, la cromatografía de gases se ha convertido en una herramienta indispensable para establecer el perfil de ácidos grasos. La cromatografía de gases es una técnica en la que la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica.

Se analizaron por cromatografía de gases dos muestras:

La muestra de aceite sin hidrogenar y la muestra que fue hidrogenada con el catalizador de fracción molar de 1 con respecto al níquel ya que este catalizador es el que presentó mayor actividad al realizar el análisis de índice de yodo.

El análisis se llevó a cabo en el Laboratorio de SGS del Perú. El equipo utilizado fue un CLARUS 600.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

4.1.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Los porcentajes en peso de níquel y hierro reportados por la técnica de absorción atómica para los catalizadores soportados en aerosil se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Porcentajes de Ni y Fe en los catalizadores soportados sobre aerosil dado por absorción atómica.

Catalizador (Ni/(Ni-Fe)/aerosil	%Ni	%Fe
1	9,2	0,00
2	7,1	2,2
3	4,7	4.3
4	2,4	6,6
5	0,0	9,2

En la tabla 4.2 se comparan los valores teóricos y experimentales del contenido metálico en términos de fracción molar para los catalizadores soportados. También se muestra el porcentaje de error del contenido metálico con respecto al valor nominal.

Tabla 4.2 Comparación de valores teóricos y experimentales en los catalizadores soportados sobre aerosil en términos de fracción molar

Catalizador (Ni/(Ni+Fe))/aerosil	Fracción Molar Teórica	Fracción Molar Exp.	% de error
1	1,000	1,000	0,0
2	0,750	0,754	0,5
3	0,500	0,509	1,8
4	0,250	0,257	2,7
5	0,000	0,000	0,0

4.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Con esta técnica se confirmó la presencia de las fases Fe_3O_4 , NiO y Ni en los catalizadores soportados.

En la figura 4.1 se muestran los difractogramas de los catalizadores soportados en aerosil.

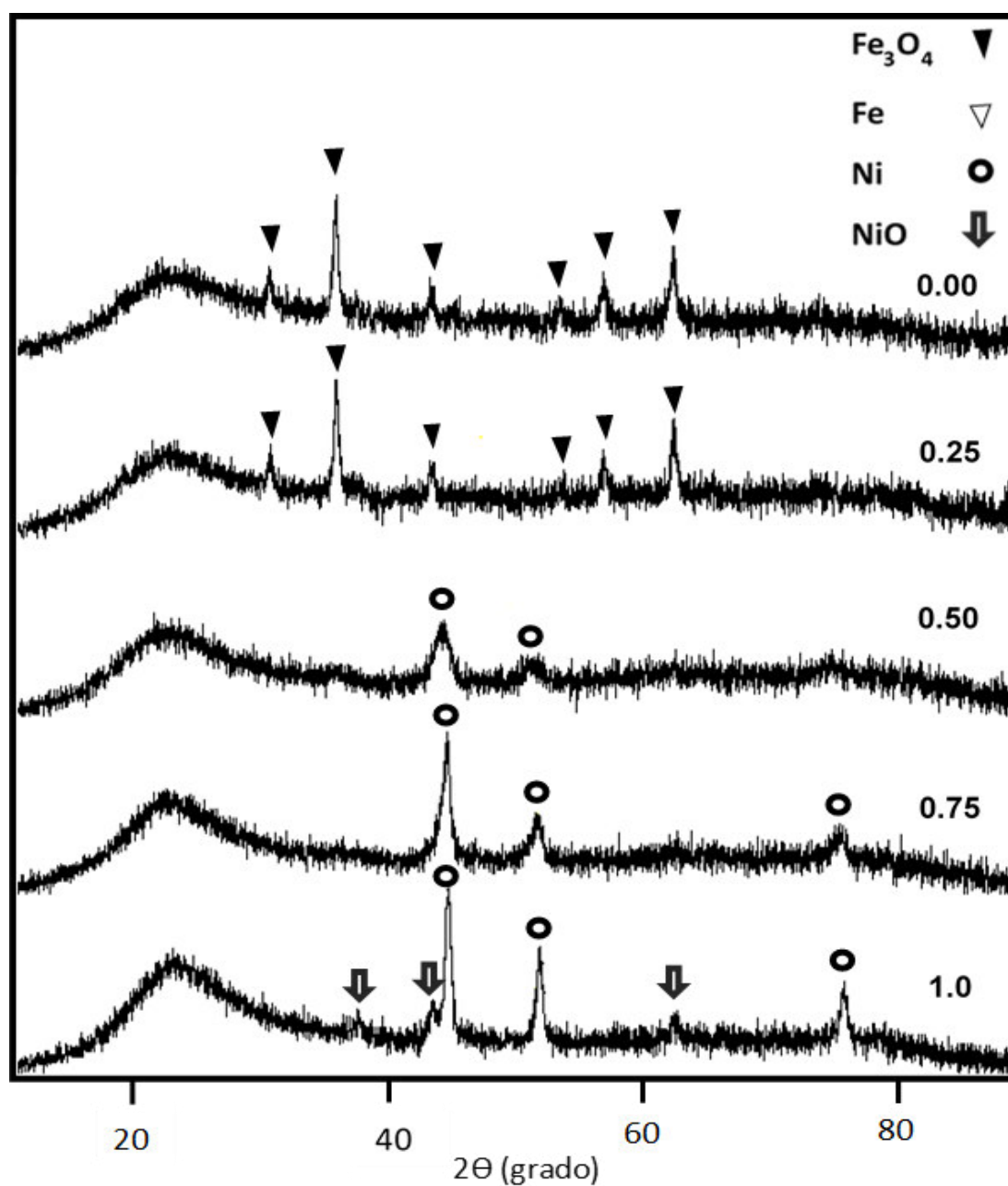


Fig. 4.1. Difractogramas de catalizadores soportados sobre aerosil con fracción molar entre 0 y 1 con respecto al níquel.

Los catalizadores fueron previamente reducidos a 500 °C para poder determinar las fases presentes por difracción de Rayos X.

En los difractogramas de 0,5, 0,75 y 1,0 de fracción molar respecto al níquel se observa la presencia de picos 2.034, 1.762 y 1.246 Å[°] característicos a la fase Ni, igualmente es notorio la presencia de la fase NiO de baja intensidad por los picos 2.412, 2.088 y 1.476 Å[°] en el difractograma con fracción molar de 1,0 con respecto al níquel. También se observa en los difractogramas una banda ancha aproximadamente a 25° (2θ) la cual representa la fase amorfa de SiO₂.

En la figura 4.1 se muestran los difractogramas de los catalizadores soportados en aerosil, observándose los picos 2.966, 2.530, 2.096, 1.712, 1.610 y 1.48 Å[°] característicos de la fase Fe₃O₄, los cuales aparecen en los difractogramas con fracción molar de 0,00 y 0,25. No es notorio la presencia de la fase Fe en los difractogramas.

Para poder identificar en los difractogramas los picos correspondientes a las fases Fe₃O₄, NiO y Ni se utilizó las fichas JCPDS (ver apéndice).

4.1.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Los catalizadores fueron analizados mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En la figura 4.2 se observa la micrografía TEM para el catalizador con fracción molar de 1 con respecto al níquel soportado sobre aerosil, en la cual, los gránulos metálicos de níquel se observan claramente, en algunas zonas dispersas y en otras un poco más aglomeradas. El tamaño de los gránulos es grande con respecto a los otros catalizadores. Igualmente se puede apreciar que las partículas de níquel tienen un diámetro promedio de 400 a 800 nm.

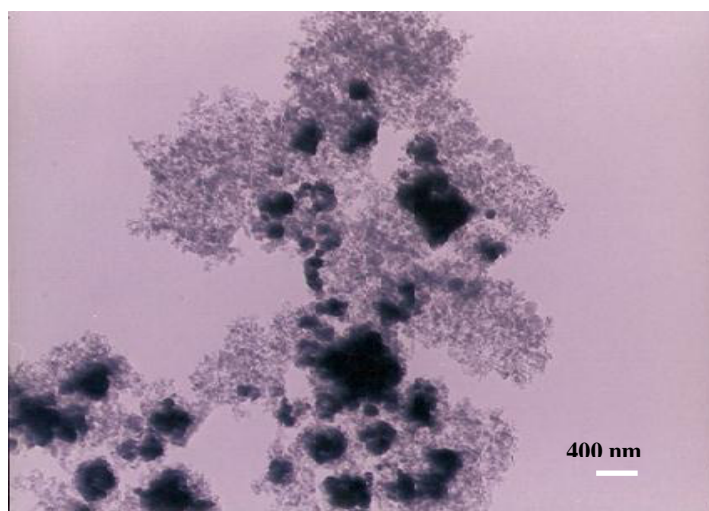


Fig 4.2. Imagen TEM del catalizador 1,0 (Ni/(Ni+Fe))/aerosil (17K).

En la figura 4.3 se observa la micrografía TEM para el catalizador con fracción molar de 0,75 con respecto al níquel soportado sobre aerosil, donde se muestran los gránulos dispersos y zonas ligeramente aglomerada en la superficie; los gránulos tienen un diámetro promedio de 180 a 400 nm.

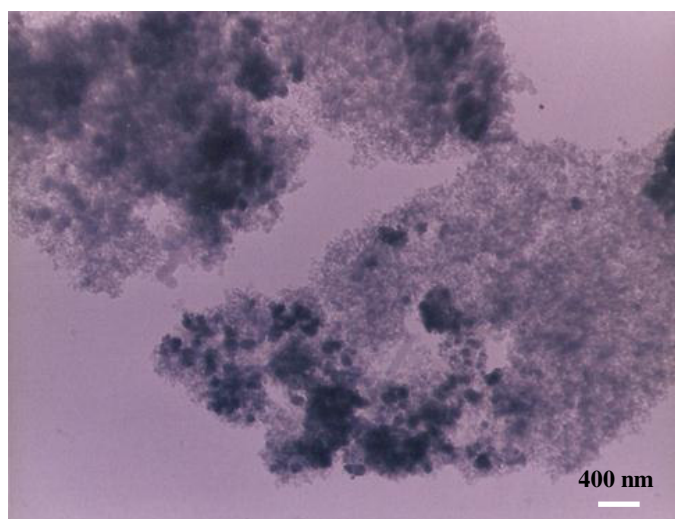


Fig 4.3. Imagen TEM del catalizador 0,75 (Ni/(Ni+Fe))/aerosil (17K).

En la figura 4.4 se observa la micrografía TEM para el catalizador con fracción molar de 0,5 con respecto al níquel soportado sobre aerosil, en la cual los gránulos menos oscuros, indicarían la poca presencia de partículas metálicas de níquel y el aumento de gránulos de óxido del hierro. Las partículas tienen un diámetro promedio de 350 a 400 nm.

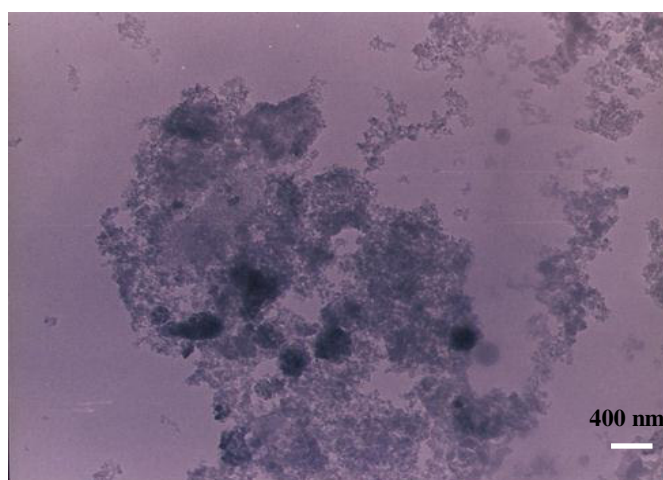


Fig 4.4. Imagen TEM del catalizador 0,5 (Ni/(Ni+Fe))/aerosil (17K).

En la figura 4.5 se observa la micrografía TEM para el catalizador con fracción molar de 0,25 con respecto al níquel soportado sobre aerosil. El catalizador presenta zonas con dispersión y zonas aglomeradas, con tamaño de partícula aproximada entre 200 y 400 nm.

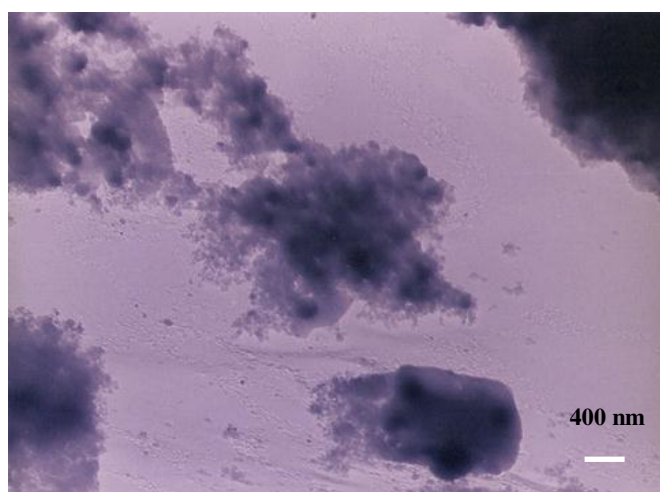


Fig 4.5. Imagen TEM del catalizador 0,25 (Ni/(Ni+Fe))/aerosil (17K).

En la figura 4.6 se observa la micrografía TEM para el catalizador con fracción molar de 0,0 con respecto al níquel soportado sobre aerosil, en la que los gránulos de óxido hierro se encuentran dispersos en toda la superficie y son de un tamaño aproximado a 180 nm relativamente menor si se compara con los catalizadores de 1, 0,75, 0,50 y 0,25 de fracción molar con respecto al níquel

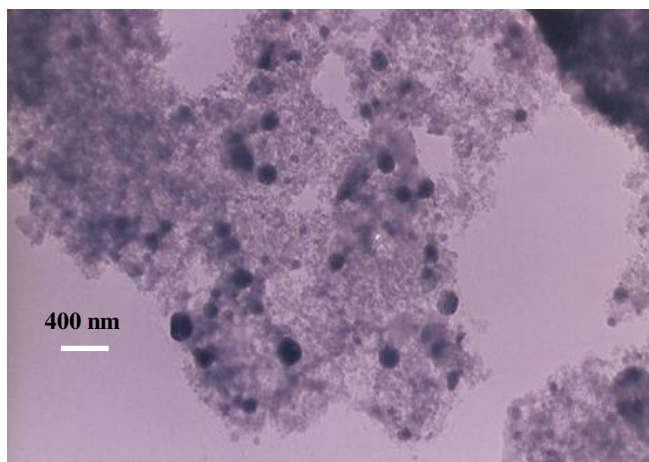


Fig 4.6. Imagen TEM del catalizador 0,0 (Ni/(Ni+Fe))/aerosil (17K).

En la figura 4.7 se observa la micrografía TEM para el soporte SiO_2 , la cual no presenta ningún tipo de partícula correspondiente a las fases metálicas en estudio.

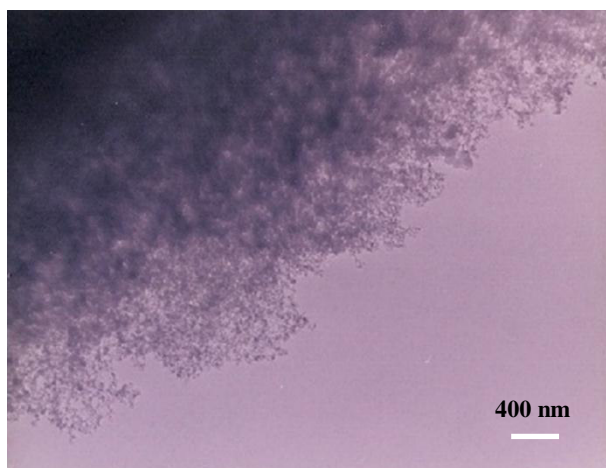


Fig 4.7. Imagen TEM del soporte SiO_2

4.1.4. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

La figura 4.8 muestra los resultados obtenidos en el proceso de reducción a temperatura programada de los catalizadores del sistema Ni-Fe soportados sobre aerosil.

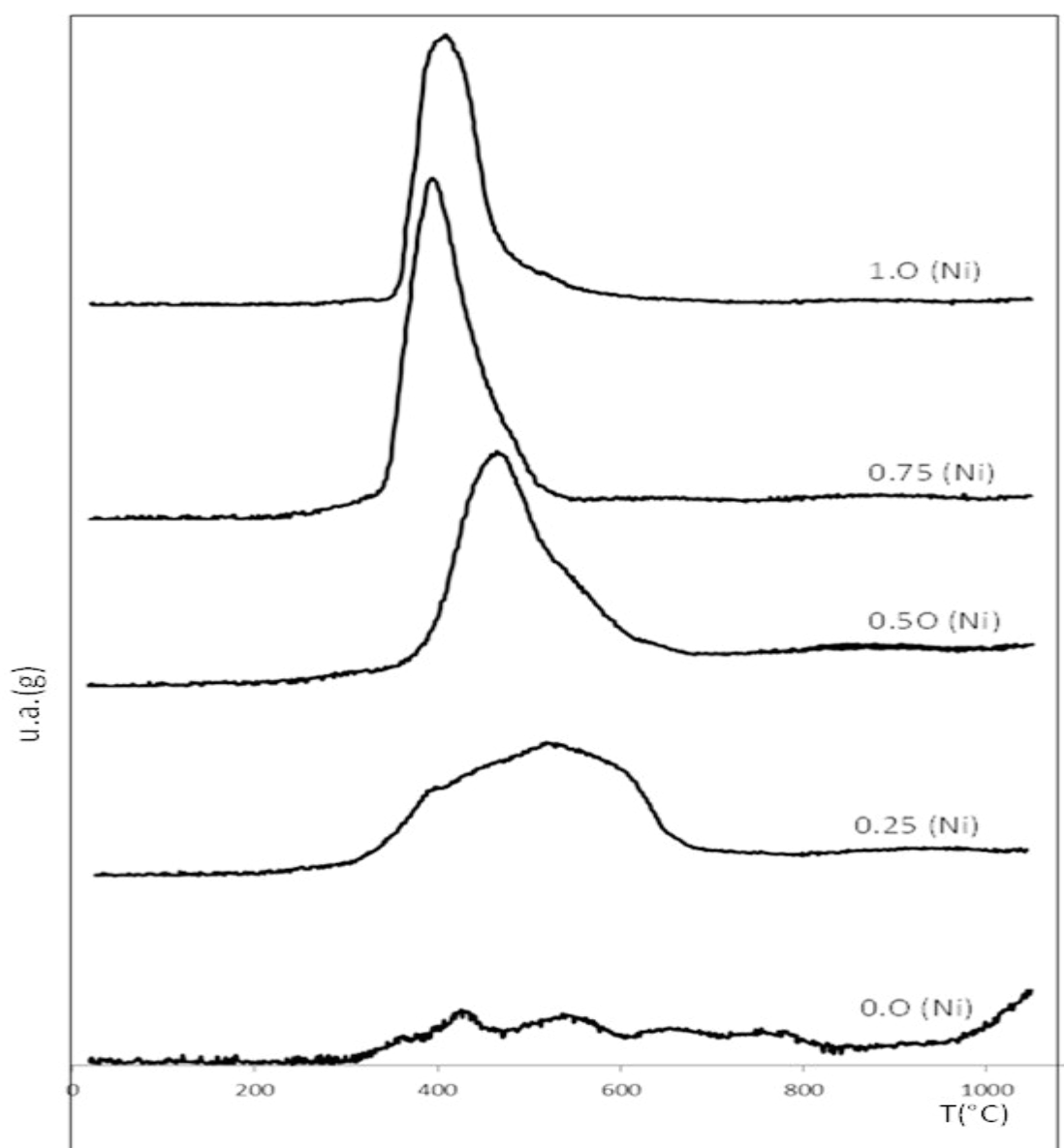


Fig. 4.8. Reducción a Temperatura Programada de los catalizadores soportados sobre aerosil con fracción molar entre 0 y 1 con respecto al níquel

4.1.5. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE N₂ A 77 K

En la figura 4.9 se observa la isoterma de adsorción del N₂ a 77 K para el catalizador con fracción molar de 1,0 con respecto al níquel soportado sobre aerosil.

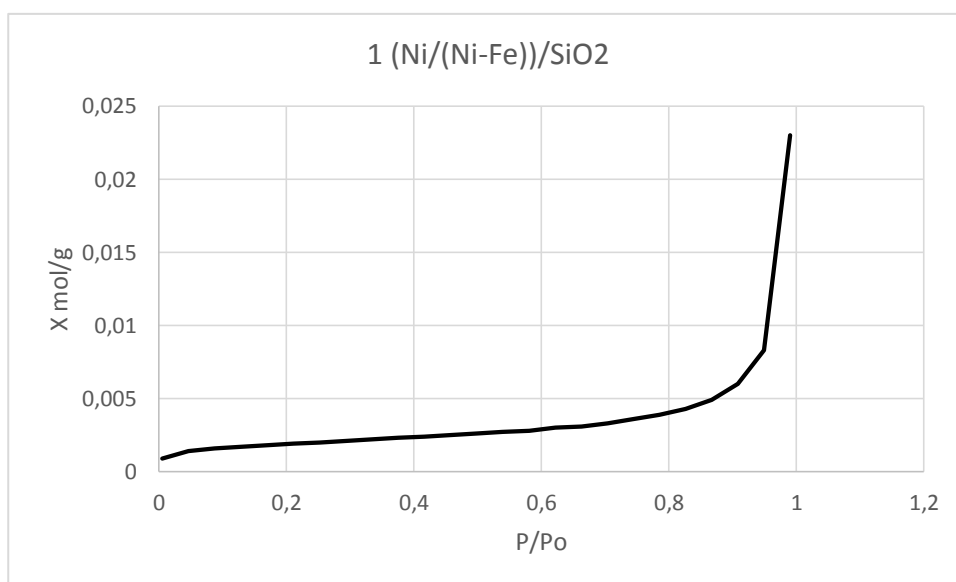


Fig. 4.9. Isotherma de adsorción de N₂ a 77 K de catalizador 1 (Ni/(Ni+Fe))/SiO₂

En la figura 4.10 se observa la gráfica BET para el catalizador con fracción molar de 1,0 con respecto al níquel soportado sobre aerosil.

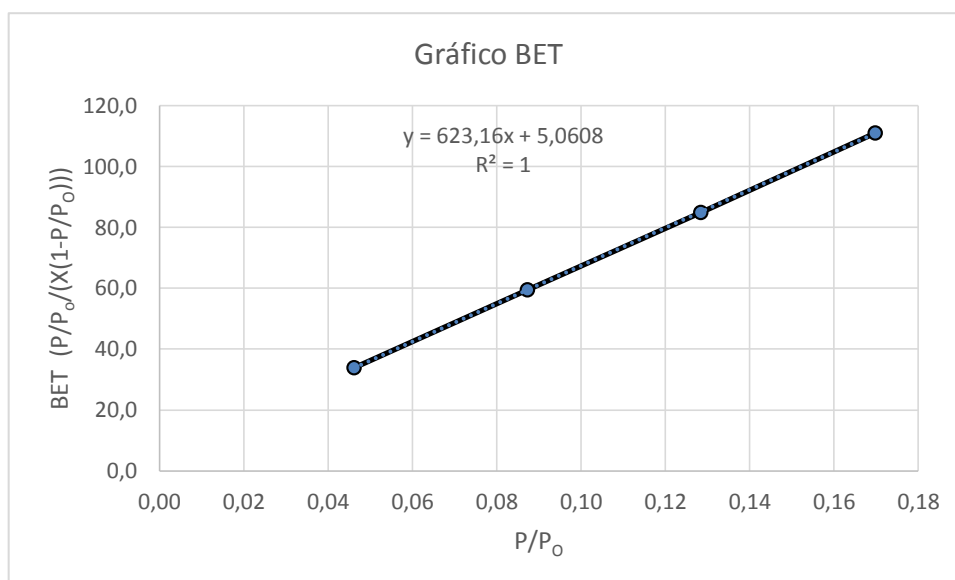


Fig. 4.10. Gráfica BET de catalizador 1 (Ni/(Ni+Fe))/SiO₂

En la figura 4.11 se observa la Gráfica Dubinin Radushkevich para el catalizador con fracción molar de 1,0 con respecto al níquel soportado sobre aerosil.

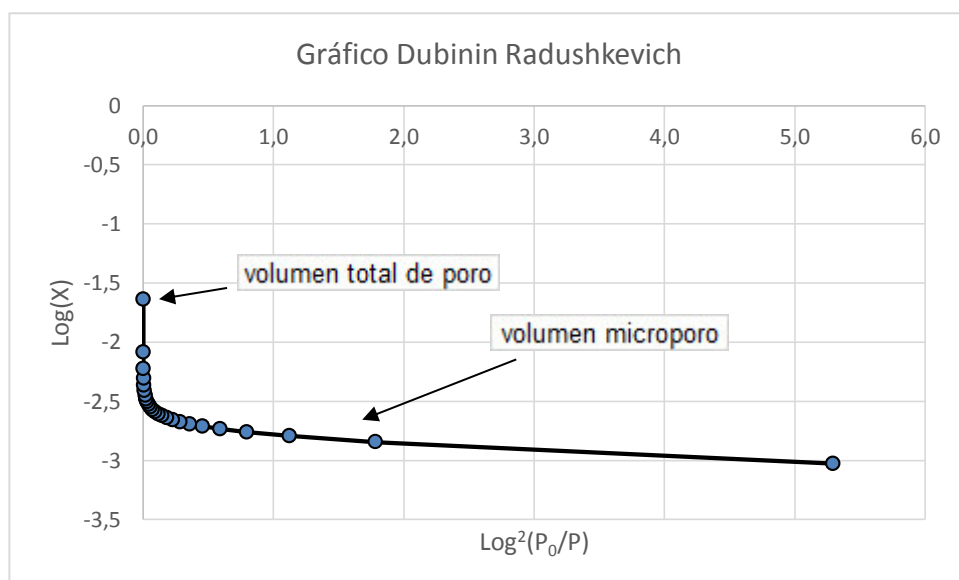


Fig. 4.11. Gráfica Dubinin Radushkevich de catalizador 1 (Ni/(Ni+Fe))/SiO₂

En la figura 4.12 se observa la isoterma de adsorción del N_2 a 77 K para el catalizador con fracción molar de 0,75 con respecto al níquel soportado sobre aerosil.

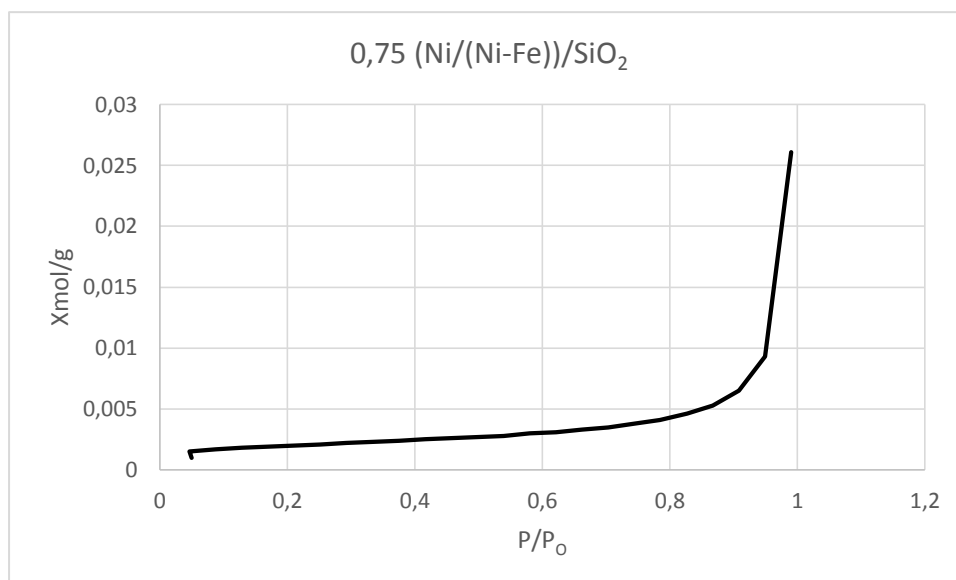


Fig. 4.12. Isotherma de adsorción de N_2 a 77 K de catalizador 0,75 (Ni/(Ni+Fe))/SiO₂

En la figura 4.13 se observa la gráfica BET para el catalizador con fracción molar de 0,75 con respecto al níquel soportado sobre aerosil.

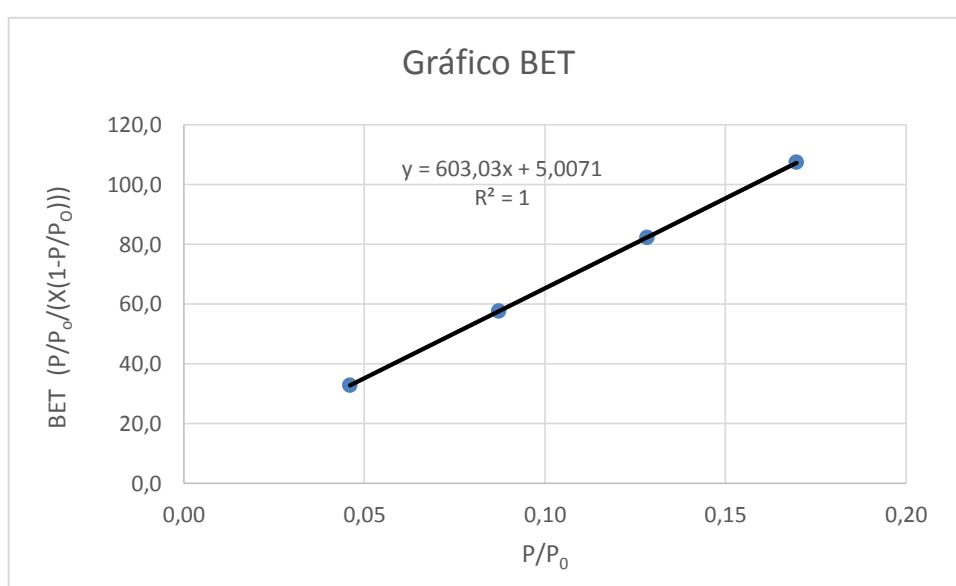


Fig. 4.13. Gráfica BET de catalizador 0,75 (Ni/(Ni+Fe))/SiO₂

En la figura 4.14 se observa la Gráfica Dubinin Radushkevich para el catalizador con fracción molar de 0,75 con respecto al níquel soportado sobre aerosil.

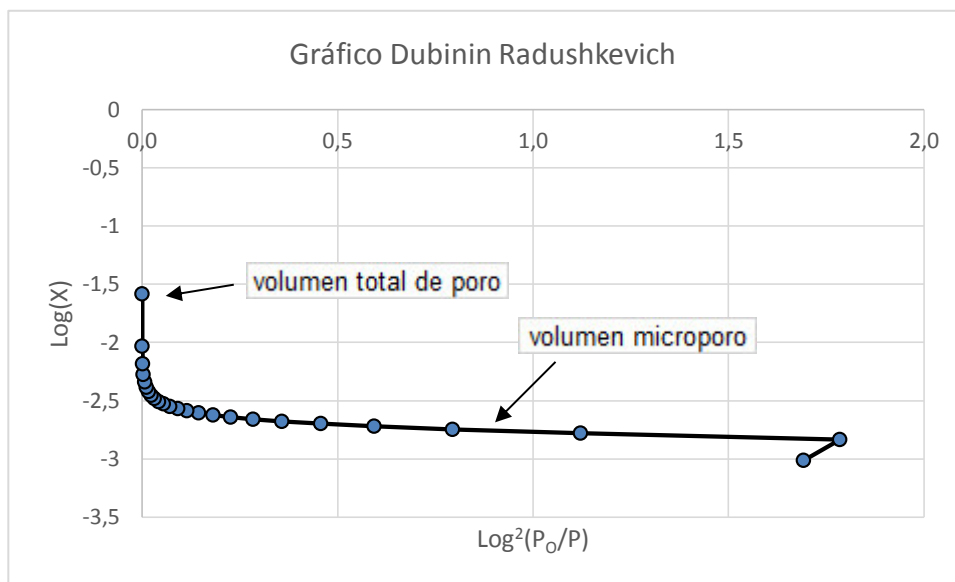


Fig. 4.14. Gráfica Dubinin Radushkevich de catalizador 0,75 (Ni/(Ni+Fe))/SiO₂

En la figura 4.15 se observa la isoterma de adsorción del N_2 a 77 K para el catalizador con fracción molar de 0,50 con respecto al níquel soportado sobre aerosil.

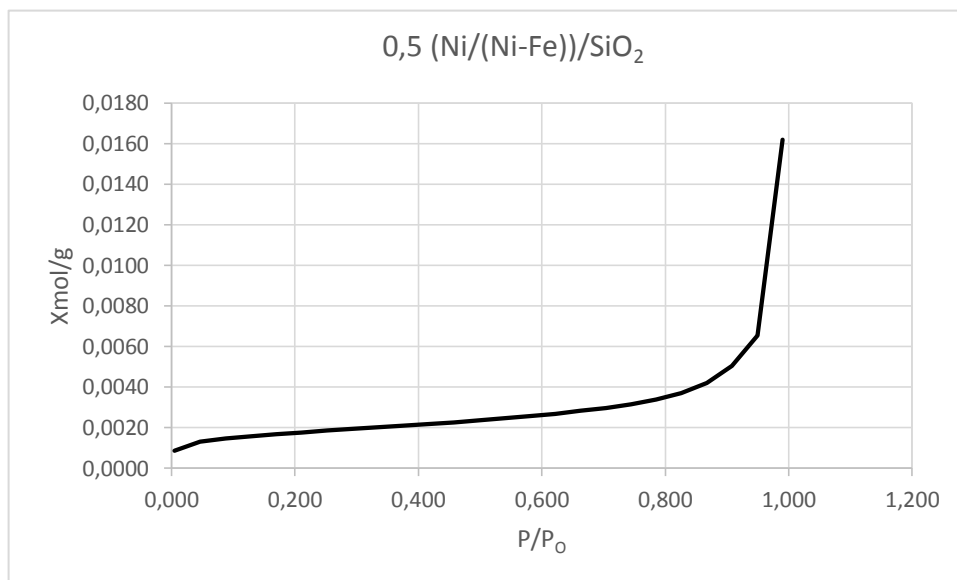


Fig. 4.15. Isotherma de adsorción de N_2 a 77 K de catalizador 0,50 $(Ni/(Ni+Fe))/SiO_2$

En la figura 4.16 se observa la gráfica BET para el catalizador con fracción molar de 0,50 con respecto al níquel soportado sobre aerosil.

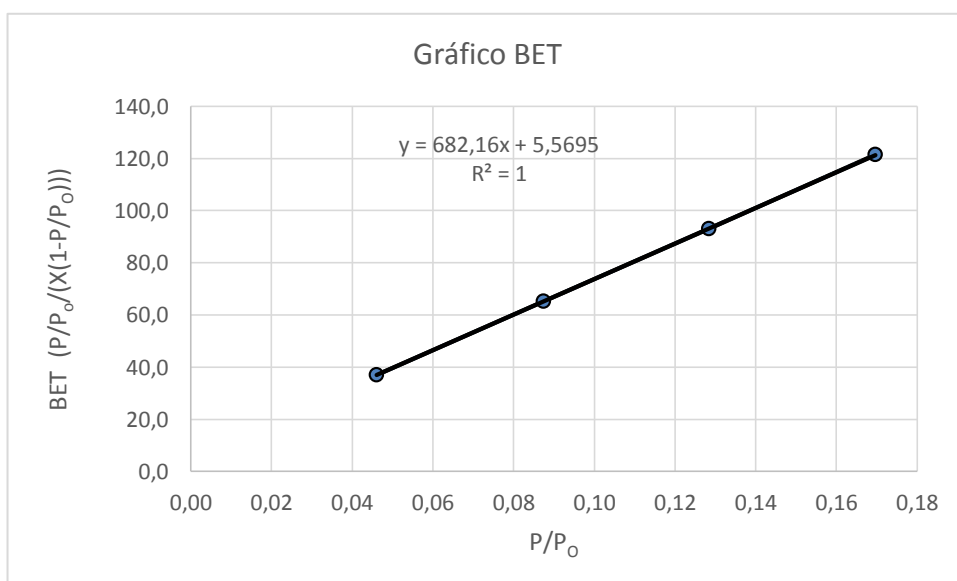


Fig. 4.16. Gráfica BET de catalizador 0,50 $(Ni/(Ni+Fe))/SiO_2$

En la figura 4.17 se observa la Gráfica Dubinin Radushkevich para el catalizador con fracción molar de 0,50 con respecto al níquel soportado sobre aerosil.

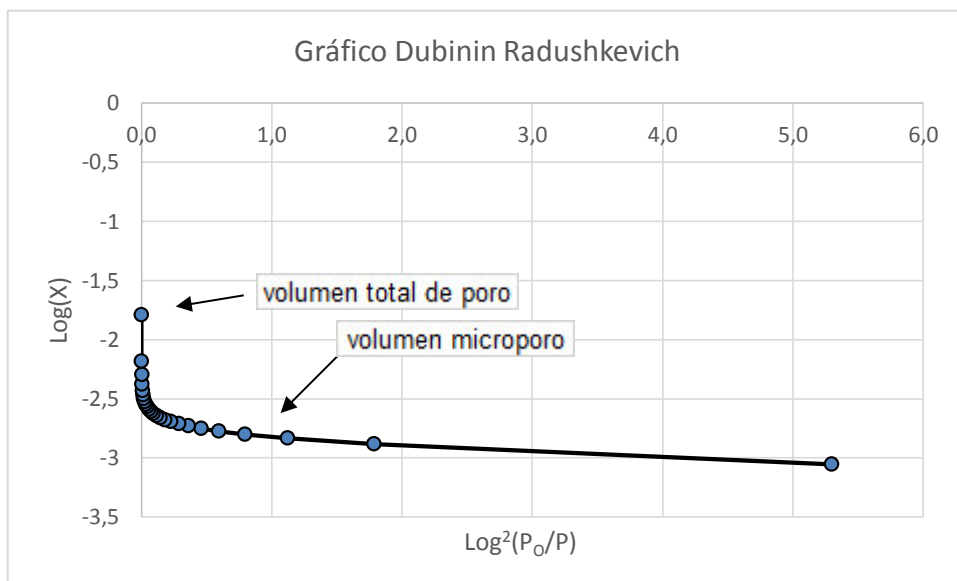


Fig. 4.17. Gráfica Dubinin Radushkevich de catalizador 0,50 (Ni/(Ni+Fe))/SiO₂

En la figura 4.18 se observa la isoterma de adsorción del N_2 a 77 K para el catalizador con fracción molar de 0,25 con respecto al níquel soportado sobre aerosil.

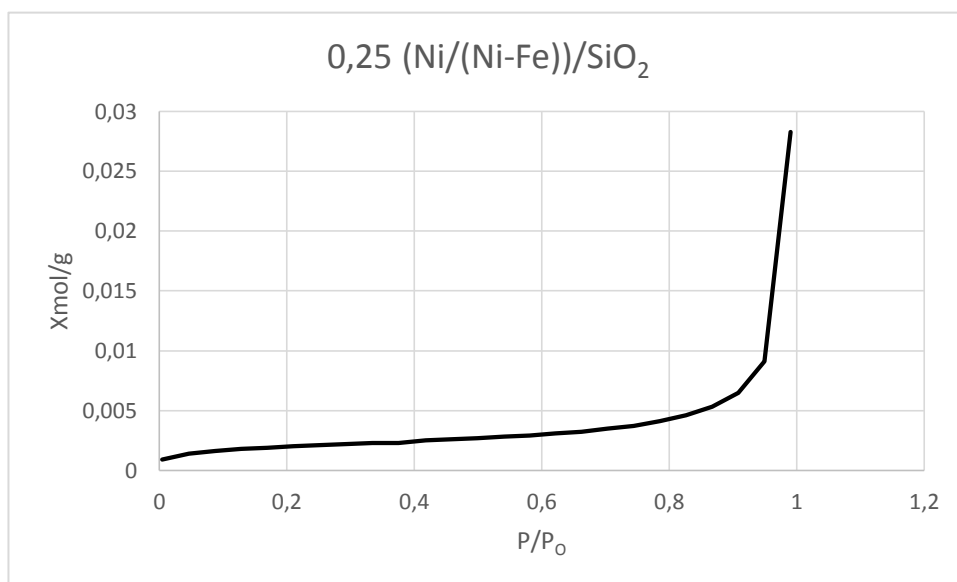


Fig. 4.18. Isotherma de adsorción de N_2 a 77 K de catalizador 0,25 (Ni/(Ni+Fe))/SiO₂

En la figura 4.19 se observa la gráfica BET para el catalizador con fracción molar de 0,25 con respecto al níquel soportado sobre aerosil.

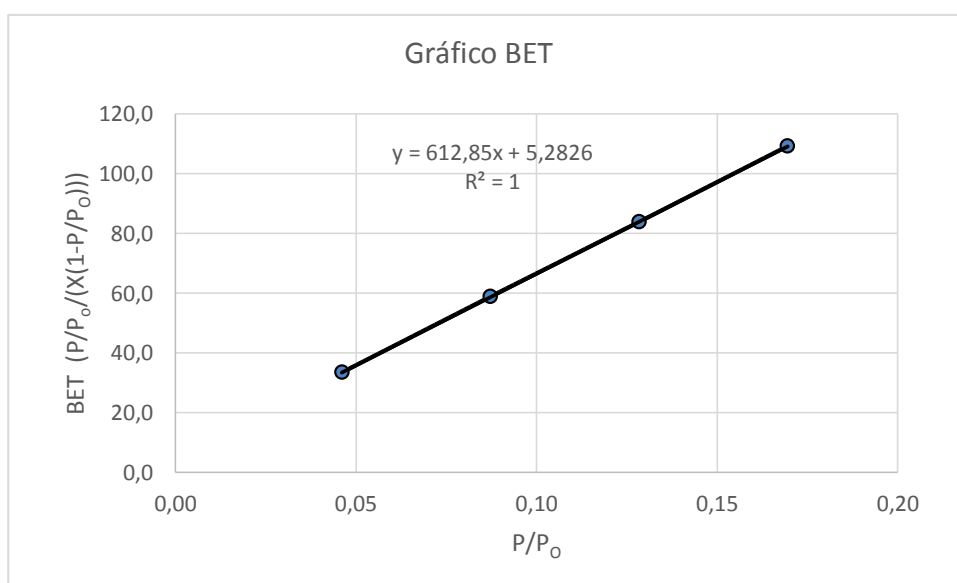
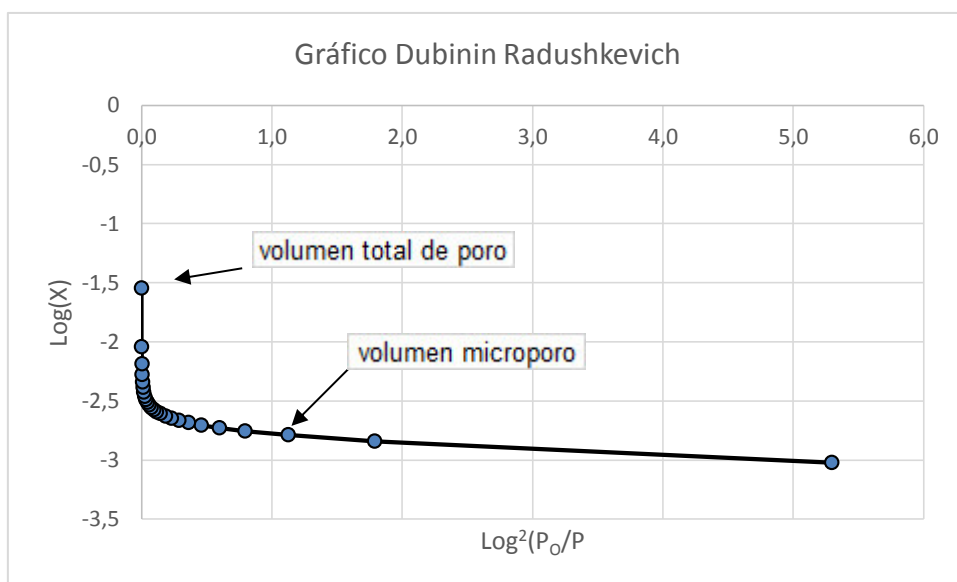


Fig. 4.19. Gráfica BET de catalizador 0,25 (Ni/(Ni+Fe))/SiO₂

En la figura 4.20 se observa la Gráfica Dubinin Radushkevich para el catalizador con fracción molar de 0,25 con respecto al níquel soportado sobre aerosil.



**Fig. 4.20. Gráfica Dubinin Radushkevich de catalizador 0,25
(Ni/(Ni+Fe))/SiO₂**

En la figura 4.21 se observa la isoterma de adsorción del N_2 a 77 K para el catalizador con fracción molar de 0,0 con respecto al níquel soportado sobre aerosil.

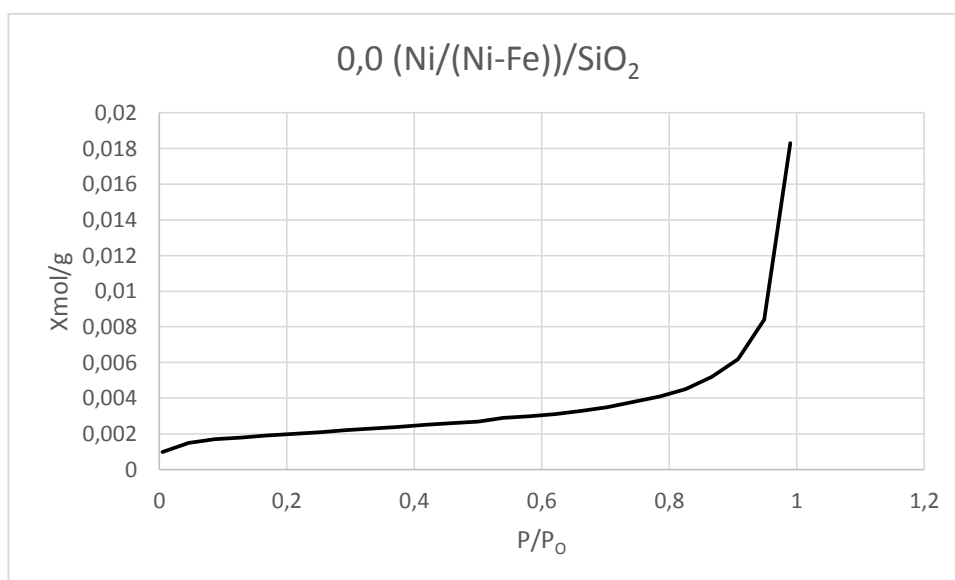


Fig. 4.21. Isotherma de adsorción de N_2 a 77 K de catalizador 0,0 (Ni/(Ni+Fe))/SiO₂

En la figura 4.22 se observa la gráfica BET para el catalizador con fracción molar de 0,00 con respecto al níquel soportado sobre aerosil.

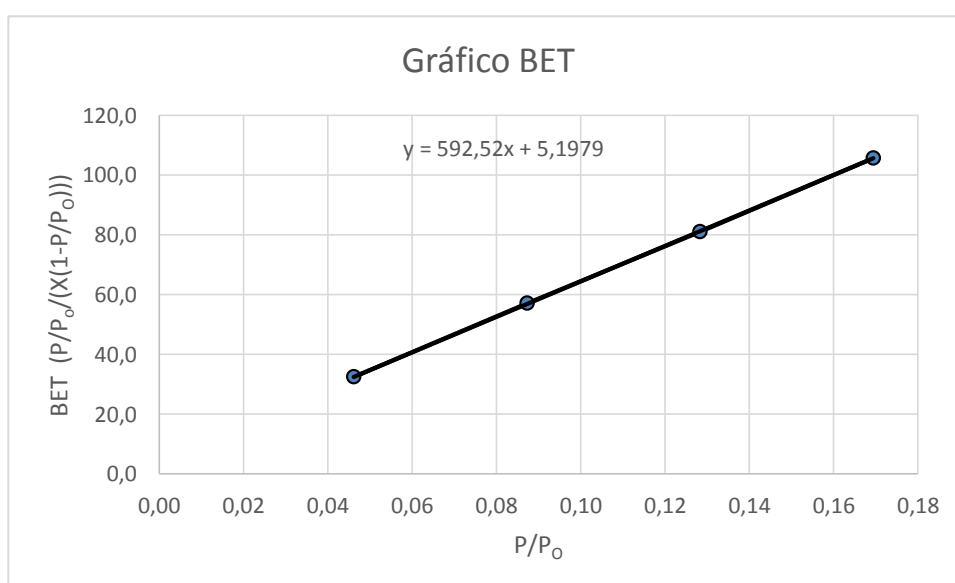
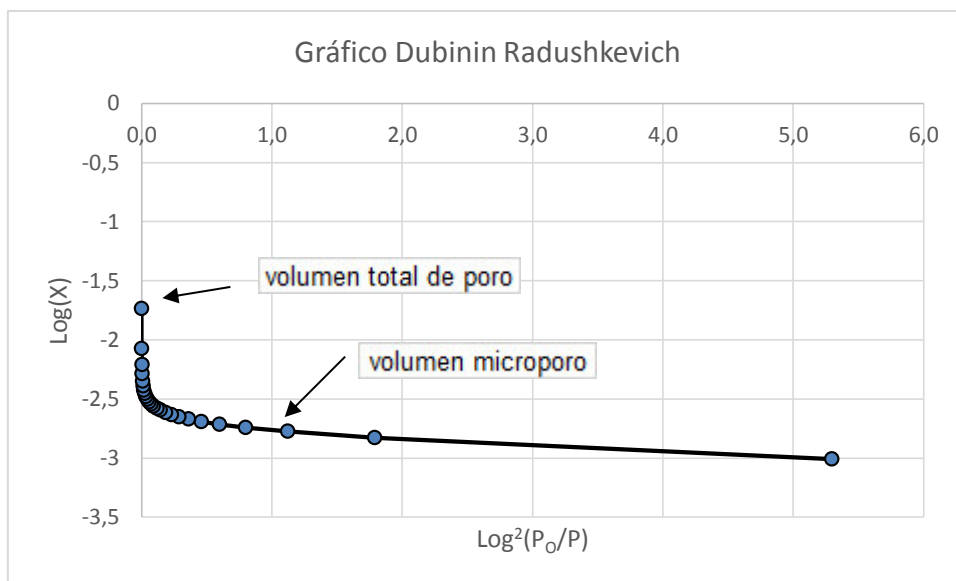


Fig. 4.22 Gráfica BET de catalizador 0,00 (Ni/(Ni+Fe))/SiO₂

En la figura 4.23 se observa la Gráfica Dubinin Radushkevich para el catalizador con fracción molar de 0,00 con respecto al níquel soportado sobre aerosil.



**Fig. 4.23. Gráfica Dubinin Radushkevich de catalizador 0,0
(Ni/(Ni+Fe))/SiO₂**

La tabla 4.3 muestra los parámetros texturales calculados a partir de las isothermas, usando la ecuación BET para calcular la superficie específica y la ecuación Dubinin-Radushkevich para determinar el volumen de los poros.

Tabla 4.3. Área superficial BET y parámetros de porosidad obtenidos de los catalizadores a partir de las isothermas de adsorción del N₂ A 77 K. Se usa ecuación de BET para el área y ecuación Dubinin-Radushkevich para los poros

Catalizadores Fracción molar respecto al níquel	Superficie Específica B.E.T.(m²/g)	Volumen microporos (cm³/g) V_o	Volumen mesoporo (cm³/g) V_m	Volumen total de poro (cm³/g) V_p
1,0 Ni-Fe/SiO ₂	155	0,073	0,722	0,795
0,75 Ni-Fe/SiO ₂	160	0,075	0,827	0,902
0,50 Ni-Fe/SiO ₂	142	0,066	0,493	0,560
0,25 Ni-Fe/SiO ₂	158	0,074	0,903	0,977
0,0 Ni-Fe/SiO ₂	163	0,077	0,556	0,632

4.1.6. ANÁLISIS DE ACTIVIDAD DE CATALIZADORES

4.1.6.1. ÍNDICE DE YODO

La tabla 4.4 muestra resultado de Índice de yodo del aceite de sachá inchi sin hidrogenar.

Tabla 4.4. Índice de yodo del aceite de sachá inchi sin hidrogenar

Muestra	Peso muestra(g)	Volumen blanco(mL)	Volumen muestra(mL)	Factor	Índice de yodo 4 h
Aceite de Sacha Inchi	0,2000	46,3	16,3	1,269	190,4

En la tabla 4.5 se muestra los resultados de Índice Yodo de las muestras de aceite hidrogenadas, para los catalizadores entre 0-1 de fracción molar con respecto al níquel, las mismas que fueron ploteadas en la figura 4.24.

Tabla 4.5. Índice de yodo de muestras a 4 horas de hidrogenación para catalizadores soportados sobre aerosil con fracción de 0 a 1 con respecto al níquel

Catalizador (Ni/(Ni+Fe))/aerosil	peso muestra(g)	Volumen blanco(mL)	Volumen muestra(mL)	Factor	Índice de yodo 4 h
1	0,2002	46,3	26,3	1,269	126,8
0,75	0,2003	46,3	25,2	1,269	133,7
0,5	0,1999	46,3	23,7	1,269	143,5
0,25	0,2001	46,3	18,5	1,269	176,3
0	0,2002	46,3	17,5	1,269	182,6

En la tabla 4.6 se muestra la eficiencia de los catalizadores calculados con el Índice de yodo

Tabla 4.6. Eficiencia de catalizadores soportados sobre aerosil con fracción molar de 0 a 1 con respecto al níquel

Catalizador (Ni/(Ni+Fe))/aerosil	Índice de yodo 4 h	Eficiencia catalizador (%)
1	126,8	33.4
0,75	133,7	29.8
0,5	143,5	24.6
0,25	176,3	7.4
0	182,6	4.1

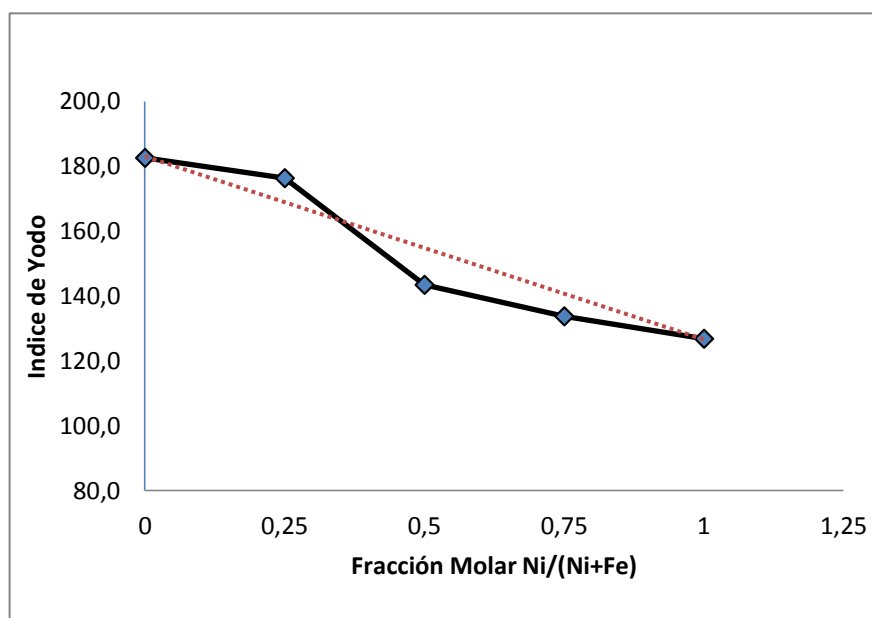


Fig. 4.24. Actividad de los catalizadores del sistema Ni-Fe soportados sobre aerosil a 4 horas de hidrogenación

4.1.6.2. COMPOSICIÓN DE ÁCIDOS GRASOS

Para determinar la composición cuantitativa de los ácidos grasos, tanto en el aceite de sach inchi antes de hidrogenar y del aceite hidrogenado, se llevaron a cabo análisis de cromatografía de gases.

Se realizó el análisis de cromatografía a la muestra que fue hidrogenada con el catalizador de fracción molar de 1 con respecto al níquel ya que este catalizador es el que presenta mayor actividad al realizar el índice de yodo; igualmente se analiza la muestra de aceite sin hidrogenar.

En la tabla 4.7 se muestra la composición de ácidos grasos del aceite de sach inchi sin hidrogenar así como su composición en ácidos grasos saturados, monoinsaturados y poliinsaturados.

La figura 4.25 muestra el cromatograma del aceite de sach inchi sin hidrogenar.

Tabla 4.7. Composición de ácidos grasos del aceite de Sacha Inchi sin hidrogenar

Ácidos grasos	Cn:m	Resultados %
Caproico	6:0	0,0
Caprílico	8:0	0,0
Cáprico	10:0	0,0
Undecanoico	11:0	0,0
Láurico	12:0	0,0
Tridecanoico	13:0	0,0
Mirístico	14:0	0,0
Miristoleico	14:1	0,0
Pentadecanoico	15:0	0,0
Palmítico	16:0	4,7
Palmitoleico	16:1	0,0
Heptadecanoico	17:0	0,1
Cis-10 Heptadecanoico	17:1	0,0
Esteárico	18:0	3,2
Oleico	18:1	10,9
Linoleico	18:2	36,6
Linolénico	18:3	43,2
Araquídico	20:0	0,1
Gadoléico	20:1	0,2
Behénico	22:0	0,0
Erucico	22:1	0,0
Lignocérico	24:0	0,0

RESUMEN	
Saturados	8,1
Monoinsaturados	11,1
Poliinsaturados	79,8
No identificados	1,0
Total %	100

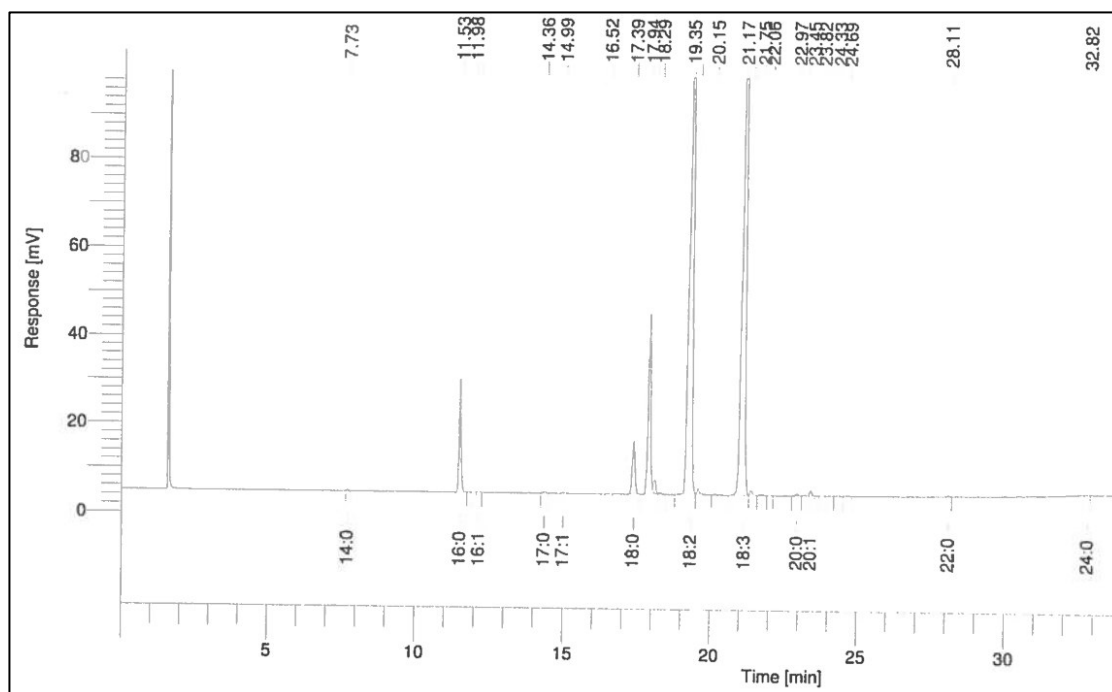


Fig. 4.25. Cromatograma del aceite de Sacha Inchi sin hidrogenar

En la tabla 4.8 se muestra la composición de ácidos grasos del aceite de sach inchi hidrogenado así como su composición en ácidos grasos saturados, monoinsaturados y poliinsaturados.

La figura 4.26 muestra el cromatograma del aceite de sach inchi hidrogenado.

Tabla 4.8. Composición de ácidos grasos del aceite de Sacha Inchi hidrogenado con catalizador 1,0 (Ni/(Ni+Fe)/SiO₂)

Ácidos grasos	Cn:m	Resultados %
Caproico	6:0	0,0
Caprílico	8:0	0,0
Cáprico	10:0	0,0
Undecanoico	11:0	0,0
Láurico	12:0	0,0
Tridecanoico	13:0	0,0
Mirístico	14:0	0,1
Miristoleico	14:1	0,0
Pentadecanoico	15:0	0,0
Palmítico	16:0	6,2
Palmitoleico	16:1	0,1
Heptadecanoico	17:0	0,1
Cis-10 Heptadecanoico	17:1	0,0
Estearico	18:0	4,2
Oleico	18:1	28,5
Linoleico	18:2	57,6
Linolénico	18:3	1,0
Araquídico	20:0	0,3
Gadoléico	20:1	0,2
Behénico	22:0	0,8
Erucico	22:1	0,2
Lignocérico	24:0	0,2

RESUMEN	
Saturados	11,9
Monoinsaturados	29,0
Poliinsaturados	58,6
No identificados	0,5
Total %	100

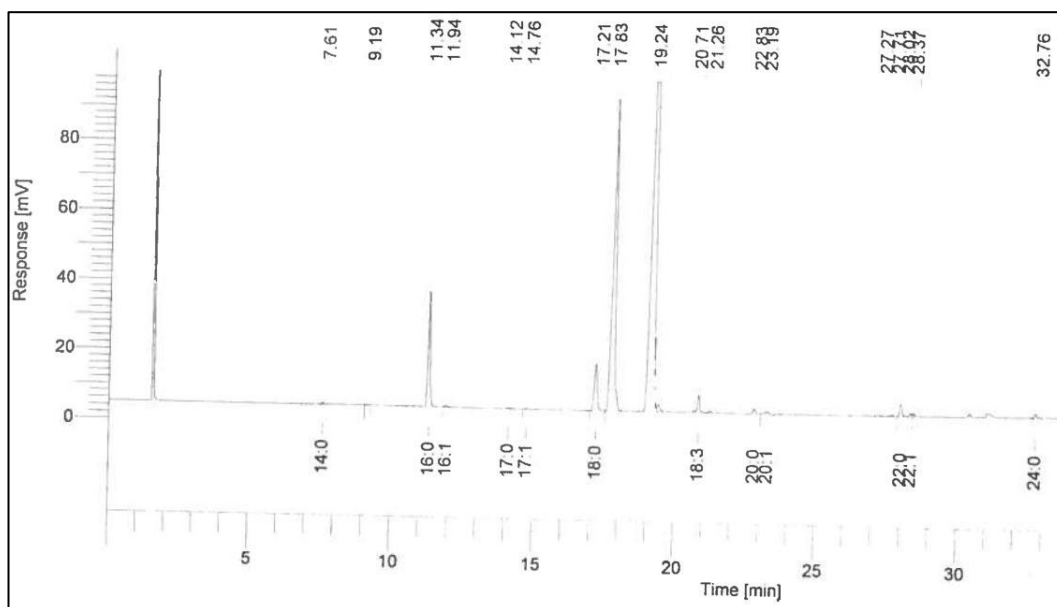


Fig. 4.26. Cromatograma del aceite de Sacha Inchi hidrogenado con catalizador 1,0 (Ni/(Ni+Fe))/SiO₂

En la tabla 4.9 se muestra un cuadro comparativo de la composición de ácidos grasos del aceite de sach inchi sin hidrogenar e hidrogenado.

Tabla 4.9. Cuadro comparativo de la composición de ácidos grasos del aceite de sach inchi sin hidrogenar e hidrogenado

Ácidos grasos	Cn:m	Sin hidrogenar Resultados %	hidrogenado Resultados %
Caproico	6:0	0,0	0,0
Caprílico	8:0	0,0	0,0
Cáprico	10:0	0,0	0,0
Undecanoico	11:0	0,0	0,0
Láurico	12:0	0,0	0,0
Tridecanoico	13:0	0,0	0,0
Mirístico	14:0	0,0	0,1
Miristoleico	14:1	0,0	0,0
Pentadecanoico	15:0	0,0	0,0
Palmítico	16:0	4,7	6,2
Palmitoleico	16:1	0,0	0,1
Heptadecanoico	17:0	0,1	0,1
Cis-10 Heptadecanoico	17:1	0,0	0,0
Estearico	18:0	3,2	4,2
Oleico	18:1	10,9	28,5
Linoleico	18:2	36,6	57,6
Linolénico	18:3	43,2	1,0
Araquídico	20:0	0,1	0,3
Gadoléico	20:1	0,2	0,2
Behénico	22:0	0,0	0,8
Erucico	22:1	0,0	0,2
Lignocérico	24:0	0,0	0,2

	Aceite sin hidrogenar	Aceite hidrogenado
Saturados	8,1	11,9
Monoinsaturados	11,1	29,0
Poliinsaturados	79,8	58,6

4.2. HIPÓTESIS GENERAL

Al impregnar hierro como promotor sobre catalizadores de níquel soportados sobre aerosil, podemos obtener un catalizador con mayor actividad en la hidrogenación de aceite de sachá inchi.

4.2.1. HIPÓTESIS ESPECÍFICA

El catalizador Ni-Fe soportado sobre aerosil con fracción molar de 0,75 con respecto al níquel presentará una buena actividad en la hidrogenación.

Esta hipótesis se verificará al responder los objetivos plantados en este trabajo.

4.3. ANÁLISIS, INTERPRETACIÓN, Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

4.3.1.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

En la tabla 4.2 se comparan los valores teóricos y experimentales del contenido metálico en términos de fracción molar para los catalizadores; observándose que los valores experimentales son similares a los valores nominales, lo que confirma que el método de preparación empleado es el adecuado. Los errores son menores, en todos los casos, al 2,8 %; lo que está dentro del margen de error.

4.3.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los catalizadores fueron previamente reducidos a 500 °C para poder determinar las fases presentes por difracción de Rayos X.

La técnica de difracción de rayos X nos permite identificar las fases presentes en los catalizadores. Descontando las señales propias de los soportes, los difractogramas corroboran la presencia de las fases: Fe_3O_4 , NiO y Ni esperadas. Sin embargo no se descarta la presencia de una fase de un óxido mixto de Níquel y Hierro, cuyos picos característicos no se aprecian con claridad.

La presencia de este óxido mixto podría explicar la desaparición del pico característico de la fase Fe_3O_4 en los catalizadores bimetálicos con 0,50 y 0,75 de Níquel en los catalizadores soportadas sobre aerosil, la cual se esperaba y que no pudo ser identificada por la técnica de difracción de rayos X, debido probablemente a la formación de esta fase mixta que evitaría la

formación de la fase Fe_3O_4 o también debido a la formación de cristales pequeños, Fe_3O_4 u óxido mixto que no serían ya detectables por esta técnica.

Se puede notar la siguiente tendencia; una disminución en la intensidad de los picos característicos de las fases Fe_3O_4 a medida que aumenta la fracción molar con respecto al níquel. No se observa la fase Fe en los difractogramas con fracción molar de 0,00, 0,25, 0,50 y 0,75 debido a que no se llegó a reducir completamente su óxido en el tratamiento de reducción previa. Con referente a la fase Ni se observa lo contrario; un aumento de la intensidad de los picos a medida que aumenta la fracción molar con respecto al níquel, lo que confirma su reducción en el tratamiento previo.

De acuerdo a los resultados de Difracción de Rayos X podemos afirmar que en el proceso de reducción con hidrógeno de los catalizadores de óxido de níquel y óxido de hierro a 500 °C, forma catalizadores con alto contenido de magnetita (Fe_3O_4) en los catalizadores de 0,0 y 0,25 de fracción molar; igualmente se forma catalizadores con alto contenido de Ni metálico en los catalizadores con fracción molar de 0,5, 0,75 y 1,0.

4.3.1.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Las figuras 4.2 a 4.6 presentan la micrografía por TEM para el catalizador soportado sobre aerosil con aumento de 17000X. También se observa el tamaño de partícula generado por el TEM.

La técnica de microscopia electrónica de transmisión se utilizó con el fin de determinar el tamaño y distribución de partículas. Comparando todas las micrografías se puede observar que las partículas no están adecuadamente distribuidas y dispersas (figura 4.2 a 4.5) y en algunos casos se observa la formación de aglomerados, a excepción del catalizador de 0 de

fracción molar con respecto al níquel donde se observa una mejor distribución y dispersión.

En el catalizador soportado sobre aerosil con fracción molar de 0,0 con respecto al níquel (fig. 4.6) se observa que la distribución de tamaño es más homogénea y de menor tamaño de partícula (180 nm) si se compara con los catalizadores de 1, 0,75, 0,50 y 0,25 de fracción molar con respecto al níquel; esto coincide con los resultados de área superficial BET de que este catalizador es ligeramente de mayor área superficial específica.

Se puede observar que la distribución del tamaño de las partículas en los catalizadores es amplia, abarcando partículas de 180 a 800 nm. Esta diferencia de tamaño posiblemente se debe al método de preparación de los catalizadores.

4.3.1.4. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

Se estudia la reducción en los 5 catalizadores soportados sobre aerosil con fracción molar de 0 a 1 con respecto al níquel bajo las mismas condiciones y siguiendo el mismo procedimiento. Esta técnica da como resultado unos perfiles de reducción en los que se compara el hidrógeno consumido con la temperatura a la que se encontraba el catalizador en ese momento.

La reducción a temperatura programada en el catalizador monometálico de níquel soportado sobre aerosil en la figura 4.8 muestra un pico principal de reducción a 370 °C la cual es atribuida a la reducción del óxido de níquel a níquel metálico según Sitthisa, 2011 y Mandado, 2014. También podemos observar que los picos de reducción de los catalizadores cambian a temperaturas más bajas a medida que aumenta el contenido de níquel en los catalizadores lo que indica que la incorporación de este metal mejora la reducción del catalizador.

Por el contrario, el patrón de reducibilidad mostrado en el perfil de TPR del catalizador con fracción molar de 0,0 para el hierro sin alear es muy diferente a la de níquel, apareciendo desplazado a temperaturas mucho más altas que las de níquel. El primer pico amplio aparece entre 350 y 450 °C la cual ha sido atribuido a la reducción del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a Fe_3O_4 . El segundo pico amplio oscila entre 500 y 600 °C la cual se atribuye a la reducción de Fe_3O_4 a FeO . El tercer pico amplio aparece entre 610 y 790 °C la cual se atribuye a la reducción del FeO a Fe metálico (Tingzhen, 2014).

En el catalizador con fracción molar de 0,0 con respecto al níquel el óxido de hierro no puede reducirse a hierro metálico por sí mismo por debajo de 600 °C por lo tanto la disminución de la temperatura reducción del óxido de hierro observada en los catalizadores con fracción molar entre 0,50 y 0,75 demuestra una interacción con el níquel. Esa interacción se hace notoria por ejemplo con la aparición de un hombro saliente (linares, 2002) en el catalizador con fracción molar de 0,5 con respecto al níquel la cual podría deberse a la formación de fases de óxido mixto de níquel y hierro. En el catalizador de 0,75 de fracción molar, se observa una leve disminución de la temperatura de reducción de los óxidos metálicos comparado al catalizador monometalico de níquel la cual también podrían deberse a la formación óxidos mixtos de níquel y hierro, sin embargo no es posible verificarlos por difracción de rayos X, debido a la baja intensidad de los picos de difracción que se produce, según explica Benedetti.

Al efectuarse la reducción de los catalizadores a temperatura no mayor de 500 °C es de esperarse que el catalizador con fracción molar de 0,0 con respecto al níquel presente menor actividad en la hidrogenación de aceite de sacha inchi posiblemente porque al reducirlo se formó la fase Fe_3O_4 y no la fase activa Fe .

4.3.1.5. ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE N₂ a 77 K

Las figuras 4.9, 4.12, 4.15, 4.18 y 4.21 para los catalizadores con fracción molar 0 a 1 con respecto al níquel muestran curvas típicas de isotermas de adsorción tipo IIa característica de sólidos meso y macroporosos según Alvarez, 2016. Se caracteriza por que la isoterma de desorción se superpone exactamente sobre la adsorción. En este tipo de sistemas se da la formación de una monocapa de adsorbato sobre la superficie cuando las presiones relativas son bajas. A medida que se incrementa la presión relativa, se origina la formación de una multicapa. Este tipo de isoterma se ajusta bien a la ecuación de BET (Alvarez, 2016).

En el presente trabajo se estudia cinco catalizadores, sobre las que se determinan isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, que proporciona los datos para construir las isotermas de las cuales se calculan parámetros superficiales como la superficie específica BET, los volúmenes de microporos y mesoporos con la ecuación de Dubinin-Radushkevich (Alvarez, 2016).

La Tabla 4.3 muestra las propiedades texturales principales de los catalizadores.

- El área superficial, ha sido obtenida a partir de la ecuación de BET la cual muestra linealidad ($R^2=1$), en el intervalo de presiones relativas comprendidas entre 0,0461 y 0,1698 según las figuras 4.10, 4.13, 4.16, 4.19 y 4.22.
- Además, se ha aplicado la ecuación Dubinin-Radushkevich en un un intervalo de presiones relativas comprendida entre 0,0461 y 0,2108 para la determinación del volumen de microporo. En la figura 4.11, 4.14, 4.17, 4.20 y 4.23 se observa linealidad en ese intervalo de presiones aplicando la ecuación de DR.

- El volumen total de poro, se ha calculado a partir del volumen total de N_2 adsorbido como líquido, a presiones relativas (P/P_0) de aproximadamente 0,9999. En la figura 4.11, 4.14, 4.17, 4.20 y 4.23 se observa el punto donde calcula el volumen total de poro.
- El volumen de mesoporo se ha obtenido por diferencia de volumen total de poro y el volumen de microporo.

En la tabla 4.3 se observa que el área de los 5 catalizadores preparados son menores comparados con el área superficial de aerosil ($200 \text{ m}^2/\text{g}$), esto puede atribuirse a que probablemente estén cubiertos algunos poros por gránulos metálicos soportados en su superficie. También se observa que todos ellos tienen áreas superficiales muy similares aproximadamente $155 \text{ m}^2/\text{g}$ y si bien la diferencia entre las áreas obtenidas se encuentra en el rango de error, la mayor área superficial BET de $163 \text{ m}^2/\text{g}$, en el catalizador de 0,0 de fracción molar con respecto al níquel tiene relación con la micrografía TEM de la figura 4.6, la cual indica que este tiene mayor área superficial

En nuestro caso, se puede observar que la superficie de nuestros catalizadores son de área mediana, con presencia de de volumen de mesoporo y con leve presencia de microporo. Los catalizadores son similares tanto en las áreas como en las características texturales, así tenemos que los catalizadores presentan un volumen de microporo entre $0,066$ y $0,077 \text{ cm}^3/\text{g}$, mesoporo entre $0,493$ y $0,903 \text{ cm}^3/\text{g}$, volumen total de poro entre $0,560$ y $0,977 \text{ cm}^3/\text{g}$ y valores de área BET entre 142 y $163 \text{ m}^2/\text{g}$.

4.3.2. ANÁLISIS DE ACTIVIDAD DE CATALIZADORES

4.3.2.1. ÍNDICE DE YODO

En la tabla 4.5 se muestra los resultados de Índice Yodo de las muestras a 4 horas de hidrogenación, para los catalizadores entre 0-1 de fracción molar con respecto al níquel, las mismas que fueron ploteadas en la figura 4.24 donde se observa un aumento de la actividad catalítica de los catalizadores soportados sobre aerosil conforme aumenta la fracción molar con respecto al níquel.

Se observa una mejor actividad catalítica y eficiencia (33.3%) para el catalizador soportado sobre aerosil con una fracción molar de 1.0 con respecto al níquel, lo que lo atribuimos a una reducción casi completa del óxido de níquel a níquel metálico para formar centros activos en el proceso de reducción de los catalizadores a 500 °C. Igualmente observamos en el catalizador con fracción molar de 0,0 con respecto al níquel tiene menor actividad catalítica, lo que lo atribuimos a la reducción incompleta del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a Fe. Este último paso de reducción requiere de mayor temperatura de reducción para formar centros activos de fierro metálico (Sitthisa, 2011 y Mandado, 2014). Estos resultados tienen relación con los resultados de TPR y DRX

En la figura 4.24 se muestra una línea de tendencia donde se indica que al impregnar hierro sobre catalizadores de níquel soportados sobre aerosil, podemos observar aumento de actividad en los catalizadores de 0,50 y 0,75 de fracción molar con respecto al níquel, lo que lo atribuimos al efecto promotor del hierro sobre el níquel. Este resultado concuerda con el resultado Linares, 1998, quien en el estudio de catalizadores óxidos de Ag-Fe soportados en SiO_2 , observó un efecto sinérgico en la relación metálica con un 75% molar de Fe, en la reacción de hidrogenación de dextrosa a sorbitol y

los de Salvador, 2012, que determinó que el catalizador Ni-Cu/arcilla con una fracción molar 0,75 también presenta un efecto sinérgico en la hidrogenación de aceite. Otros autores como Pinna, 1994, también hacen mención sobre este efecto y lo atribuyen además a la formación de fases óxidos mixtos no detectables en DRX pero observadas indirectamente en experimentos de Reducción a Temperatura Programada.

En la figura 4.24, se observa un aumento de actividad según la línea de tendencia en el catalizador con fracción molar de 0.75 con respecto al níquel de acuerdo a la hipótesis, pero no llega a superar en actividad al catalizador con 1 de fracción molar con respecto al níquel debido posiblemente, a la dificultad que existe para reducir los óxidos metálico a las condiciones de reducción de los catalizadores (500 °C).

4.3.2.2. COMPOSICIÓN DE ÁCIDOS GRASOS

En la tabla 4.7 y 4.8 se muestra la composición de ácidos grasos del aceite de sach inchi sin hidrogenar e hidrogenados así como su composición en ácidos grasos saturados, monoinsaturados y poliinsaturados. Estas tablas nos permites hacer los siguientes análisis: La hidrogenación del aceite con el catalizador monometalico de níquel se confirma con disminución del ácido linolénico que cambia de un 43,2% a un 1,0 %; con el aumento del ácido linoleico de 36,6% a 57,6% y ácido oleico de 10,9 a 28,5 .

En la tabla 4.9 se muestra un aumento de ácidos grasos saturados y disminución de los poliinsaturados lo que confirma también la hidrogenación del aceite.

5. CONCLUSIONES

- El método utilizado para la preparación de los catalizadores soportados es el adecuado, ya que los valores nominales son parecidos a los reportados por la técnica de espectroscopia de absorción atómica.
- Mediante el análisis de Difracción de Rayos X se confirma la presencia de las fases Fe_3O_4 , NiO y Ni en los catalizadores previamente reducidos a 500 °C; se presume la presencia de fases de óxidos mixtos de níquel y hierro en los catalizadores bimetálicos.
- Las micrografías obtenidas por TEM muestra distribución de tamaño de partículas de 180 a 800 nm.
- En los análisis TPR, se aprecian picos correspondientes a las fases de Ni , NiO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , FeO y Fe .
- El grado de reducción del hierro se ve influenciado por la presencia del níquel.
- Los cinco catalizadores presentan un volumen de microporo entre 0,066 y 0,077 cm^3/g , mesoporo entre 0,493 y 0,903 cm^3/g , volumen total de poro entre 0,560 y 0,977 cm^3/g y valores de área BET entre 142 y 163 m^2/g .
- Los catalizadores del sistema Ni-Fe soportados sobre aerosil son activos en la reacción de hidrogenación de los triglicéridos del aceite de Sacha Inchi.
- Se determinó que el catalizador con fracción molar de 1 con respecto al níquel es más activo entre todos los preparados, presentando una disminución del índice de Yodo a 126,8. .
- El catalizador con 1 de fracción molar con respecto al níquel tiene una

eficiencia de 33.3% en la hidrogenación de aceite.

6. RECOMENDACIONES

- Estudiar catalizadores de la misma composición del sistema metálico que dio mayor actividad (1,0 fracción molar) soportados sobre diferentes soportes, determinando su comportamiento en reacción.
- Estudiar catalizadores del mismo sistema Ni- Fe variando la carga metálica con respecto al 9,09 % del presente trabajo para estudiar su comportamiento en la reacción de hidrogenación.
- Trabajar catalizadores Ni-Fe, aumentando la presión de trabajo en la hidrogenación de aceite.
- Estudiar el comportamiento catalítico de catalizadores del sistema Ni- Fe, reducidos a temperaturas de aproximadamente 800 °C para asegurar la formación hierro metálico.
- Sinterizar los catalizadores a 1400 °C para poder obtener un alto contenido de óxidos mixtos de níquel y hierro.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Abid, M. y Touroude, R. (2000). Pt/CeO₂; Catalysts in selective hydrogenation of crotonaldehyde: high performance of chlorine free catalysts. *Catal. Lett.*, 69 (3), 139-144.
- Alvarez, N. (2016). Procesos de adsorción para la captura de CO₂ en corrientes de biogás (Tesis Doctoral), Universidad de Oviedo, Pág. 26,97 y 98.
- Atilano, E., Calvo, B., Sierra, I. y Iriarte U. (2016). Selective hydrogenation of sunflower oil over Ni catalysts. *Korean J. Chem. Eng.*, 33(1), 80-89.
- Ammari, F., Lamotte, J. y Touroude, R. (2004). An emergent catalytic material: Pt/ZnO catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde. *J. Catal.*, 221 (1), pp. 32-42.
- Amusquivar, O. Procesos de hidrogenación, hidratación y deshidratación
Recuperado el 30 de Mayo del 2017 de:
<https://edoc.site/proceso-de-hidrogenacion-hidratacion-y-deshidratacion-pdf-free.html>
- Anderson, J. y Fernandez-Garcia, M. (2005). "Supported metals in catalysis" *Catalytic Science Series*. Vol. 5. London: Imperial College Press.
- Anderson, J., Rodrigo, M., Daza, L. and Mendiatoroz, S. (1993). Influence of the support in the selectivity of Ni/Clay Catalysts for Vegetable Oil Hydrogenation, *Langmuir*, **9**, pp. 2485 - 2490.
- Aramendia, M., Colmenares, J., Marinas, A., Marinas, J., Moreno, J., Navio, J. y Urbano, F. (2007). Effect of the redox treatment of Pt/TiO₂ system on its photocatalytic behaviour in the gas phase selective photooxidation of propan-2-ol. *Catal. Today*, 128 (3-4), pp. 235-244.
- Aramendia, M., Colmenares, J., Lopez, S., Marinas, A., Marinas, J., Urbano, F. (2007). Screening of different zeolite-based catalysts for gas-phase selective photooxidation of propan-2-ol. *Catal. Today*, 129 (1-2), pp. 102-109.

- Augustine, R. (1996). *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Auría, D. (2015). Estudio del proceso de hidrogenación de Grasas (Trabajo de fin de carrera). Universidad de Zaragoza.
- Ausavasukhi, A., Sooknoi, T. y Resasco, D. (2009). Catalytic deoxygenation of benzaldehyde over gallium-modified ZSM-5 zeolite. *J. Catal.* 268, 68–78.
- Bachiller, B., Guerrero, A. y Rodríguez, I. (2000) Role of the residual chlorides in platinum and ruthenium catalysts for the hydrogenation of [alpha], [beta]-unsaturated aldehydes. *Appl. Catal. A*, 192 (2), 289-297.
- Balbuena, J. y Loaiza, A. (2007). Actividad de los catalizadores de níquel soportado sobre sílice (Ni/SiO_2) preparados en ambiente ácido y básico para el reformado de metano a hidrógeno. *Memorias del V Simposio Colombiano de Catálisis*, Bucaramanga, Octubre.
- Barros, B., Melo, D., Libs, S. y Kiennemann. (2010). CO_2 reforming of methane over $\text{La}_2\text{NiO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared by microwave assisted self-combustion method. *A. Applied Catalysis A: General* 378, pp. 69-75.
- Berndt, H., Lietz, G. y Volter, J. (1996). Zinc Promoted H-ZSM-5 Catalysts for conversion of propane to aromatics .2. Nature of the active-sites and their activation. *Appl. Catal. A.*, 146 (2), pp. 365-379.
- Benedetti, A., et. al. (1991) *Catalysis Letters* Vol. 10, pág. 215 – 224.
- Bertero, N., Trasarti, A., Moraweck, B., Borgna, A. y Marchi, A. (2009). Selective liquid-phase hydrogenation of citral over supported bimetallic Pt-Co catalysts. *Appl. Catal. A*, 358 (1), pp. 32-41.
- Briggs D., Dewing J., Burden A., Moyes R. and Wells P. (1980). Support effects in ethene hydrogenation catalyzed by platinum. *Journal of Catalysis*, 65(1), pp. 31-35.
- Campos, A. (2013). *La química, la catálisis, la vida y la sociedad*. Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano.
- Recuperado el 20 de enero del 2017 de:
<https://www.utadeo.edu.co/es/noticia/opinion/departamento-de-ciencias-basicas/5121/la-quimica-la-catalisis-la-vida-y-la-sociedad>

- Cardiel, D. (2016). Obtención de Aleaciones Cu 30% wt Ni y Cu-30% wt Mo por mecano-síntesis y caracterización microestructural. Tesis para optar el Título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales, Instituto Politécnico Nacional de México, Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, pp. 17.
- Chatt, J. and Duncanson, L. (1953). Olefin co-ordination compounds. Part III. Infra-red spectra and structure: attempted preparation of acetylene complexes. *J. Chem. Soc.*, 2939.
- Chatterjee, M., Zhao, F., y Ikushima, Y. (2004). Effect of synthesis variables on the hydrogenation of cinnamaldehyde over Pt-MCM-48 in supercritical CO medium. *Appl. Catal.* , 262 (1), pp. 93-100.
- Cho, A., Shin, J., Takagaki, A., Kikuchi, R. y Oyama, S. (2012). Ligand and ensemble effects in bimetallic NiFe Phosphide catalysts for the hydrodeoxygenation of 2 Methyltetrahydrofuran. *Top. Catal.* 55, 969–980.
- Coenen, J. y Linsen, B. (1970). Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts, Academic Press: Nueva York, 472.
- Coenen, J. (1976). Hydrogenation of edible oils, *J. of Am. Oil. Chem. Soc.*, 53, pp. 382
- Coenen, J. (1986). Catalytic hydrogenation of fatty oils. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25(1), pp. 43.
- Consonni, M., Jokic, D., Yu Murzin, D. y Touroude, R. (1999). High performances of Pt/ZnO catalysts in selective hydrogenation of crotonaldehyde. *J. Catal.*, 188 (1), pp. 165-175.
- Contreras, B., Chavarria, H., Cueva, G., Ramirez, S., Gutierrez A., Castro, G., Salcedo, L., Puente, L. (2015). Preparación, caracterización y evaluación de catalizadores Ni(%peso)/ZSM-22Mes-Al₂O₃ para la hidrodesoxigenación de ácido oleico. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, Superficies y Vacío*, 28(2), pp. 48-53.
- Corma, A. (2003). State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. *J. Catal.* 216 (1-2), pp. 298-312.

- Corma, A., Martín-Aranda, R. (1991). Alkaline-substituted sepiolites as a new type of strong base catalyst. *J. Catal.*, 130(1), pp. 130-137.
- Corma, A., Mifsud, A. y Pérez, P. (1988). Influence of procedure of nickel deposition on the textural and catalytic properties of nickel/sepiolite catalysts. *J. Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, pp. 2044.
- Cornelis, K. (2001). *Manual de mineralogía*. Cuarta edición. Barcelona: Reverte.
- Englisch, M., Ranade, V. y Lercher, J. (1997). Liquid phase hydrogenation of crotonaldehyde over Pt/SiO₂ catalysts. *Appl. Catal. A*, 163 (1-2), pp. 111-122.
- Farkas, A. y Farkas, L. (1938). The catalytic interaction of ethylene and heavy hydrogen on platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 60(1), pp. 22-28.
- Fechete, I., Wang, Y. y Védrine J. (2012). The past, present and future of Heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*, 189(1), pp. 2-27.
- Fuentes, S. y Díaz, G. *Catalizadores. ¿La piedra Filosofal del siglo XX? Historia de la catálisis*.
Recuperado el 16 de Mayo del 2017 de:
<http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/cataliza.htm>
- Galvez, D. (2011). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de tungsteno mediante condensación en gas inerte (IGC) Tesis para optar el grado de magister en física, Universidad de Chile, Facultad de ciencias físicas y matemáticas departamento de física*, pp. 29-33.
- Guerrero, C., Guyen, Y., Couerson, C. y Royer, C. (2006). Catalizador Fe/SiO₂ para la oxidación selectiva del metano hasta formaldehído. *Revista de Ingeniería e investigación, Universidad Nacional de Colombia*, 26(2), pp. 37-44.
- Hattori, T. and Murakami, Y. (1968). Study on the pulse reaction technique: I. Theoretical study. *J. Catalysis*, 10(2), 114-122.
- Hidalgo, J. (2011). *Sistemas de platino soportado aplicados a hidrogenación y fotooxidación selectivas (Tesis doctoral)*. Universidad de Córdoba, España.

- Horiuti, I. and Polanyi, M. (1934). Trans. Faraday Soc., 30, pp. 1164.
- Klie, R. (2011). Correlación entre la actividad catalítica en la reacción de HDS de tiofeno y tipo de catalizador (Proyecto de Grado). Universidad Simón Bolívar, Decanato de estudios profesionales, Venezuela., pp. 19.
- Krylov, O. (1970). Catalysis by nonmetals. Rules for Catalysis Selection. New York: Academic Press. pp. 202-205.
- Lashdaf, M., Krause, A., Lindblad, M., Tiitta, M. y Venalainen, T. (2003). Behaviour of palladium and ruthenium catalysts on alumina and silica prepared by gas and liquid phase deposition in cinnamaldehyde hydrogenation. Appl. Catal. A, 241 (1-2), pp. 65-75.
- Li, T. et al. (2014). Study on an iron–nickel bimetallic Fischer–Tropsch synthesis catalyst, Fuel Processing Technology, 118 pp.117–124.
- Lima, S., Borges, S., Rangel, M. y Marchetti, S. (2013). Effect of iron content on the catalytic properties of activated carbon-supported, magnetite derived from biomass, *J. Braz. Chem. Soc.*, 24(2), pp. 344-354.
- Levenspiel, O. (1987). *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Barcelona: Reverté.
- Linares, T., Hermosa, E. y Garrido, A. (1998). Actas XVI Simposium Iberoamericano de Catálisis, Colombia.
- Linares, T. (2002). Tesis de Maestría. EPG-FQIQ-UNMSM.
- Macias, D. Difracción de Rayos X. (2012). Instituto Tecnológico de CD Madero.
- Recuperado el 15 de junio del 2016 de:*
<https://es.slideshare.net/mtrodavidmaciasferrer/difraccin-de-rayos-x>.
- Mandado D. (2014). Proyecto fin de carrera, Universidad de Zaragoza, pág. 14-24.
- Marques da Cruz, G., Djega, G. and Bugli, G. (1985). Chloride evolution during the temperature programmed reduction of a supported

- rhodium precursor, activity of partly dechlorinated catalysts in benzene hydrogenation. *Applied Catalysis*, 17(2), pp. 205-215.
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)83205-4](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)83205-4).
- Martín, J. (1990). Adsorción física de gases y vapores por carbones. Universidad de Alicante, España, pp 11, 15 y 19.
Recuperado el 30 de Mayo del 2017 de:
https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/4291/7/adsorcion_fisica_5.pdf
- Medina, U. (2013). Influencia de aditivo orgánico en el desempeño catalítico de un catalizador comercial convencional en reacción de hidrodesulfuración, para la obtención de diesel ultra bajo azufre. Tesis para optar el título de Ingeniero Químico, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, pp. 54.
- Mendioroz, S. y Muñoz, V. (1990). Effect of the method of preparation on the activity of Nickel-Kieselgurh Catalyst for Vegetable Oil Hydrogenation. *Appl. Catal.* **66**, pp. 73.
- Nakagawa, Y. y Tomishige, K. (2010). Total hydrogenation of furan derivatives over silica-supported Ni-Pd alloy catalyst. *Catalysis Communications*, 12(3), pp. 154–156
- Newman, C. et al. (2014). Effects of support identity and metal dispersion in supported ruthenium hydrodeoxygenation catalysts. *Appl. Catal. Gen.* 477, 64–74.
- Occelli, M. (1983). Catalytic cracking with an interlayered clay. A two-dimensional molecular sieve: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 22(4), pp. 553.
- Paredes, L. (2003). Estudio de catalizadores del sistema Ni-Cu soportado en arcilla y alúmina en la reacción de hidrogenación del aceite girasol (Tesis de título). Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú.
- Pastuña, A., López, O., Debut, A., Vaca, A., Rodríguez, E., Vicente, R., Gonzale, V., González, M. y Tapia, F. (2016). Microencapsulación de aceite de sachá inchi (*Plukenetia volubilis* L.) mediante secado por aspersión, *Revista Colombiana de Ciencias Químicas Farmaceuticas*, Vol. 45(3), 422-437.

- Picasso, G. (1999). Influencia de la temperatura de reducción de catalizadores de Ir y Ru soportados en Óxido de Titanio en la hidrogenación Catalítica de Crotonaldehído (Tesis de maestría). Universidad Nacional de Ingeniería. Perú. pp. 8
- Pinna, F. et al, (1994). Pd-Fe/SiO₂ Catalysts in the hydrogenation of 2,4-dinitrotoluene. *J. Catal.* 150(2), 356-367.
- Rezlescu, N., Rezlescu E., Popa P., Doroftei C. y Ignat M. (2013). Comparative study between catalyst properties of simple spinel ferrite powders prepared by self-combustion route. *Romanian Reports in Physics*, 65(4) pp. 348–1356.
- Rio, J., Cardeño, F., Rios L. y Peña J., (2015). Hidrogenación de Aceite Crudo de *Jatropha* para Aplicaciones Industriales. *Información Tecnológica*, 26 (6). <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642015000600002>
- Rodriguez, V. (2016). Efecto del método de preparación y contenido de Ni en catalizadores de hidrogenación de ésteres alfa insaturados (Tesis de Maestría). Universidad de Concepción, Chile.
- Rodrigo, M., Daza, L. and Mendioroz, S. (1992). Nickel supported on natural silicates. Activity and selectivity in sunflower seed oil hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, **88**, pp. 101 – 114.
- Rouquerol, F., Rouquerol J. and Sing, K. (1999). Adsorption by powders and porous, solids principles, methodology and applications, London: academic press. pp. 223-225.
- Recuperado el 22 de enero del 2017 de:
<https://adminimages.muhandes.net/content/library/949935ca7103461c94d9319a05fa120f.pdf>
- Sabaj, I. (2010). Efecto del soporte sobre la actividad y selectividad de catalizadores soportados de cobalto en la reacción de reformado en etanol con vapor (Tesis de Grado de Magister). Facultad de Ciencias Físicas y Matemática, Universidad de Chile, pp. 17-21.
- Salvador, M. (2012). Estudio de la actividad de catalizadores bimetálicos Ni-Cu sobre diferentes soportes, en la hidrogenación de aceite de soya (Tesis de maestría). FQIQ- UNMSM, Perú

- Sanz, A. Tecnología de grasas, aceites y ceras. Química Orgánica Industrial. Recuperado el 15 de Mayo del 2017 de:
<https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-02.php>
- Saychenko, V. y Makaryan, I. (1999). Palladium catalyst for the production of pure margarine. *Platinum Metals Review*, 43(2), pp. 74 - 82.
- Servicio Geológico Mexicano, (2017).
Recuperado el 15 de Mayo del 2018 de:
<https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Minerales/Tecnicas-quimicas-analiticas.html>
- Sierra, G. y Torres D. (2012). *Crecimiento de nanotubos de carbono sobre el mineral limonita como catalizador*. Ingeniería y competitividad, 14(2).
Recuperado el 30 de Mayo del 2017 de:
http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0123-30332012000200013
- Singh, U. y Albert, M. (2000). Liquid-phase hydrogenation of citral over Pt/SiO₂ Catalysts: Temperature effects on activity and selectivity. *J. Catal.*, 191 (1), pp. 165-180.
- Sitthisa S., Wei An. y Resasco, D. (2011). Selective conversion of furfural to methylfuran over silica-supported Ni-Fe bimetallic catalysts, Elsevier, *Journal of Catalysis*, 284, pp. 90–101.
Recuperado el 28 de Mayo del 2017 de:
journal homepage: www.elsevier.com/locate/jcat
- Tingzhen, L., Hulin, W., Yong, Y., Hongwei, X. y Yongwang L. (2014). Study on an iron–nickel bimetallic Fischer–Tropsch synthesis catalyst. Elsevier, *Fuel Processing Technology*, 118, pp. 117–124.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.08.015>
- Toro, L. Estudio del Amoniaco. Calameo.
Recuperado el 20 de Mayo del 2017 de:
<https://es.calameo.com/books/0045331517512029d26f2>
- Trimm D.L. (1980). *Design of Industrial Catalyst*. Amsterdam: Elsevier Sc. Pub
- Trusilewicz, L. (2013). Determinación del contenido de la alúmina reactiva de las adiciones puzolánicas naturales y artificiales, por termo gravimetría

- y por el método de rietveld (Tesis doctoral). Departamento de Química Industrial y Polímeros, Universidad Politécnica de Madrid, pp. 196-205.
- Trusilewicz, F., Fernandez, V., Rahhal, R. y Talero, (2012). TEM and SAED Characterization of Metakaolin. Pozzolan Activity, J. Am. Ceram. Soc., 95 (9) 2989–2996.
- Twigg, G. (1950). The mechanism of the catalytic hydrogenation of ethylene. Disc. Faraday Soc., 8, pp. 152-159
- Ulacco, S. (2016). Estudio de la adsorción de ácidos grasos monoinsaturados sobre catalizadores Ni/Pt modelo (Tesis doctoral). Universidad del Sur, Argentina.
- Urresta, D., Ramirez, A., Ledezma, C., Zuluaga, M. y Bolaños. (2007). Hidrogenación catalítica del aceite de palma con sistemas tipo Cu-Ni soportados en ZnO, Facultad de Ciencias Agropecuarias, Vol. 5, No.1, Recuperado el 20 de Mayo del 2017 de:
<https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/6117627.pdf>
- Valderrama, G., Urbina de Navaro, C. y Goldwasser, M. Diseño de catalizadores de níquel de alto desempeño para la reacción de metano con CO₂. Saber, Universidad del Oriente, Venezuela, Vol. 30:160-170. (2018). Recuperado el 20 de Junio del 2018 de:
<http://www.ojs.udo.edu.ve/index.php/saber/article/viewFile/2990/24792> 558.
- Vargas, Y., Obaya, A., Vargas, G., Gómez, V., Chávez, J. y García A. (2013). Introducción a la caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores. Universidad Nacional Autónoma de México. Revista Digital Universitaria, vol.14, No.5.
Recuperado el 20 de Junio del 2017 de:
<http://www.revista.unam.mx/vol.14/num5/art07/>
- Vera, G. (2016). Estudio de Catalizadores Mesoporos (Tesis de título). Instituto Politécnico Nacional, México.
- Yao Zhang, Wei Wang, Zongyuan Wang, Xintong Zhou, Zhao Wang, Chang-Jun Liu. (2015). Steam reforming of methane over Ni/SiO₂ catalyst with

enhanced coke resistance at low steam to methane ratio, *Catalysis Today* 256, pp. 130–136.

Yuzhou, W., Chao, Su., Wei, Wang., Huanting, Wang. Y Zongping, Shao. (2012). Effect of fabrication method on properties and performance of bimetallic $\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$ anode catalyst for solid oxide fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, pp. 9287 – 9297.

Zanella, R., Louis, C., Giorgio, S. y Touroude, R. (2004). Crotonaldehyde hydrogenation by gold supported on TiO_2 : structure sensitivity and mechanism. *J. Catal.*, 223 (2), pp. 328-339.

Zhang, M., Jin, Z., Zhang, Z. y Dang, H. (2005). Study of strong interaction between Pt and TiO_2 under oxidizing atmosphere. *Appl. Surf. Sci.*, 250 (1-4), pp. 29-34.

Zhang, G., Germaine, J. T., Martin, R. T., Whittle, A. J. (2003). A simple sample-mounting method for random powder X-ray diffraction. *Clays and Clay Minerals*, 51(2), 218-225.

APÉNDICE

a) FICHA JCPDS: Fe_3O_4

11-614									
d	2.53	1.61	1.48	4.85	Fe_3O_4				
I/I ₁	100	85	85	40	IRON OXIDE				
Rad. CoK α λ 1.7902 Filter Fe Dia. 114.59 μm Cut off I/I ₁ VISUAL Ref. BASTA, MIN. MAG. 31 431 (1957)					d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁
Sys. CUBIC S.G. Fm3m (227) a ₀ 8.3963 b ₀ c ₀ A C β γ Z 8 D ₂ 5.197 Ref. IBID. - (a ₀ BY EXTRAPOLATION)					4.85	40	111	0.8113	40
f s n _d 2.42 t γ Sign 2V D 5.175 mp Color BLACK Ref. DANA'S SYSTEM OF MINERALOGY, 7TH ED.					2.966	70	220	LAST LINE FROM	
SAMPLE FROM BISPERG, SÄTER, SWEDEN MEASUREMENTS AT 180°C ANALYSIS GIVES Fe ²⁺ 1.024 Mg ²⁺ 0.010 Fe ³⁺ 1.964 O ₄ 0.000					2.530	100	311	CuK α λ 1.5405	
					2.419	10	222	LINE FROM 1922 TO	
					2.096	70	400	0.9384 USING λ 1.7889	
					1.712	60	422		
					1.614	85	333, 511		
					1.483	85	440		
					1.327	20	600		
					1.279	30	533		
					1.264	10	622		
					1.2112	20	444		
					1.1214	70	642		
					1.0922	60	553, 721		
					1.0499	40	800		
					0.9890	10	660, 812		
					0.9692	40	555, 751		
					0.9386	70	840		
					0.8794	40	931		
					0.8565	50	944		

b) FICHA JCPDS: Fe

6-0696 Ficha JCPDS correspondiente al hierro α (c.c.)

d	2.03	1.17	1.43	2.03	Fe				
I/I ₁	100	46	20	100	Hierro (fase α)				
Rad. Cu K α λ 1.5405 Filtro Ni					d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁
Ref. Swanson et al, NBS circular 539 Vol. IV, p3 (1955)					2.0268	100	110		
Sistema Cúbico Centrado en el Cuerpo					1.4332	20	200		
a ₀ = 2.6664					1.1702	30	211		
					1.0134	10	220		
					0.9064	12	310		
Total de impurezas de la muestra menor de 0,0013% de metales y no metales					0.6275	6	222		
Espectro obtenido a 25°C, tipo de estructura del W.									

c) FICHA JCPDS: Ni

4-0850 Ficha JCPDS correspondiente al níquel α (c.c.c.)

d	2.03	1.76	1.25	2.034	Ni
I/I ₁	100	42	21	100	Níquel
Rad. Cu K α_1 $\lambda = 1.5405$ Filtro Ni					d Å
Ref. Swanson et Tatge, JC Fel. Reports NBS (1951)					I/I ₁
Sistema Cúbico Centrado en las Caras					hkl
$a_0 = 3.5238$					d Å
					I/I ₁
					hkl
Análisis espectrográfico < 0.01% de Mg, Si y Ca.					
Atmósfera 26°C					
Reemplaza a 1-1258, 1-1260, 1-1266, 1-1272,					
3-1043, 3-1051					

d) FICHA JCPDS: NiO

Card 22-1189

Compound Name: Nickel Oxide
Chemical Formula: NiO
PDF2 Files: Inorganic Alloy FOR COR **Quality:** Indexed

Crystal System: Rhombohedral **Space Group:** R-3m (no. 166)
a: 2.954 **b:** **c:** 7.236
a: **b:** **g:**
Density (Dm): **Density (Dx):** 6.808 **Z:** 3

Radiation: CuK α_1 **Lambda:** 1.54056 Beta filter Ni
Instrument (d): **Cut Off:**
Instrument (l): Diffractometer **I Type:** **I/Icor:**

Literature References
General: Toussaint, C., Euratom, Ispra, Italia.
Private Communication (1969)

Comments and Additional Information
General: Rhombohedral cubic transformation at 21.3(4) C.
Temperature: Pattern at 25 C.
General: See also 4-835.

Peaks:	h	k	l	2Theta	d-Spac	Int	h	k	l	2Theta	d-Spac	Int
	0	0	3	37.2476	2.4120	60	2	0	5	107.0211	0.9581	4
	0	1	2	43.2966	2.0880	100	2	1	1	107.1020	0.9576	4
	1	0	4	62.8681	1.4770	35	1	1	6	111.0290	0.9345	12
	1	1	0	62.9155	1.4760	35	1	2	2	111.1721	0.9337	10
	0	1	5	75.3719	1.2600	18	0	1	8	129.1453	0.8529	10
	0	2	1	75.4704	1.2586	12	3	0	0	129.4290	0.8519	6
	0	0	6	79.3593	1.2064	16	0	0	9	146.6471	0.8041	4
	0	2	4	95.0315	1.0445	8	3	0	3	146.7424	0.8039	4
	1	0	7	106.9080	0.9588	6						

Datos generados para determinar la isoterma de adsorción, gráfica BET y gráfica Dubinin Radushkevick para el catalizador 1 (Ni/(Ni+Fe))/SiO₂

P/Po	V(STP) (cc/g)	X (mol/g)	Log(X)	Log ² (Po/P)	BET
0.005	21.125	0.0009	-3.0252	5.2947	5.325
0.0461	31.972	0.0014	-2.8452	1.7857	33.838
0.0873	36.003	0.0016	-2.7936	1.1215	59.474
0.1284	38.841	0.0017	-2.7607	0.7947	84.905
0.1698	41.255	0.0018	-2.7345	0.593	110.983
0.2109	43.379	0.0019	-2.7127	0.4569	137.925
0.252	45.386	0.002	-2.6931	0.3583	166.17
0.293	47.344	0.0021	-2.6747	0.2842	195.957
0.3341	49.285	0.0022	-2.6573	0.2267	227.892
0.3753	51.282	0.0023	-2.64	0.1812	262.252
0.4163	53.366	0.0024	-2.6227	0.1449	299.177
0.4574	55.556	0.0025	-2.6052	0.1154	339.674
0.4986	57.876	0.0026	-2.5875	0.0914	384.632
0.539	60.395	0.0027	-2.569	0.072	433.375
0.5809	63.36	0.0028	-2.5482	0.0556	489.717
0.6216	66.396	0.003	-2.5278	0.0426	553.853
0.6626	69.987	0.0031	-2.505	0.032	628.153
0.7036	74.321	0.0033	-2.4789	0.0233	715.011
0.7444	79.865	0.0036	-2.4476	0.0164	816.33
0.7853	86.955	0.0039	-2.4107	0.011	941.641
0.8264	96.629	0.0043	-2.3649	0.0069	1102.833
0.8673	110.808	0.0049	-2.3054	0.0038	1320.395
0.9082	133.732	0.006	-2.2237	0.0017	1656.075
0.9492	185.053	0.0083	-2.0827	0.0005	2260.343
0.9902	514.904	0.023	-1.6383	0	4392.857

Datos generados para determinar la isoterma de adsorción, gráfica BET y gráfica Dubinin Radushkevick para el catalizador 0,75 (Ni/(Ni+Fe))/SiO₂

P/Po	V(STP) (cc/g)	X (mol/g)	Log(X)	Log ² (Po/P)	BET
0.05	21.73	0.001	-3.0129	1.6927	54.22
0.0461	32.942	0.0015	-2.8322	1.7857	32.842
0.0872	37.116	0.0017	-2.7804	1.1225	57.618
0.1283	40.073	0.0018	-2.7471	0.7953	82.221
0.1696	42.58	0.0019	-2.7208	0.5938	107.377
0.2106	44.8	0.002	-2.6987	0.4577	133.309
0.2519	46.97	0.0021	-2.6782	0.3585	160.481
0.2929	49.051	0.0022	-2.6593	0.2844	189.046
0.3341	51.158	0.0023	-2.6411	0.2267	219.548
0.375	53.283	0.0024	-2.6234	0.1814	252.08
0.4161	55.508	0.0025	-2.6056	0.145	287.396
0.4572	57.88	0.0026	-2.5874	0.1155	325.772
0.4984	60.415	0.0027	-2.5688	0.0915	368.173
0.5393	63.192	0.0028	-2.5493	0.0719	414.693
0.5808	66.319	0.003	-2.5283	0.0557	467.675
0.6213	69.626	0.0031	-2.5072	0.0427	527.486
0.6626	73.747	0.0033	-2.4822	0.032	596.127
0.7035	78.636	0.0035	-2.4544	0.0233	675.452
0.7439	84.527	0.0038	-2.423	0.0165	769.283
0.785	92.386	0.0041	-2.3844	0.0111	884.711
0.827	102.927	0.0046	-2.3374	0.0068	1039.697
0.8671	118.951	0.0053	-2.2746	0.0038	1227.871
0.9082	146.042	0.0065	-2.1855	0.0017	1516.483
0.9491	208.438	0.0093	-2.031	0.0005	2002.598
0.9909	584.078	0.0261	-1.5835	0	4173.439

Datos generados para determinar la isoterma de adsorción, gráfica BET y gráfica Dubinin Radushkevick para el catalizador 0,50 (Ni/(Ni+Fe))/SiO₂

P/Po	V(STP) (cc/g)	X (mol/g)	Log(X)	Log ² (Po/P)	BET
0.0050	19.650	0.0009	-3.0566	5.2947	5.725
0.0461	29.197	0.0013	-2.8846	1.7857	37.054
0.0874	32.868	0.0015	-2.8332	1.1204	65.228
0.1284	35.471	0.0016	-2.8001	0.7947	92.972
0.1696	37.669	0.0017	-2.7740	0.5938	121.375
0.2108	39.634	0.0018	-2.7519	0.4572	150.866
0.2519	41.493	0.0019	-2.7320	0.3585	181.665
0.2929	43.281	0.0019	-2.7137	0.2844	214.248
0.3342	45.089	0.0020	-2.6959	0.2266	249.212
0.3753	46.922	0.0021	-2.6786	0.1812	286.620
0.4164	48.821	0.0022	-2.6614	0.1448	327.164
0.4576	50.822	0.0023	-2.6439	0.1153	371.613
0.4985	52.944	0.0024	-2.6262	0.0914	420.295
0.5397	55.218	0.0025	-2.6079	0.0717	475.343
0.5810	57.720	0.0026	-2.5887	0.0556	537.789
0.6219	60.302	0.0027	-2.5696	0.0426	610.603
0.6628	63.280	0.0028	-2.5487	0.0319	695.352
0.7037	66.638	0.0030	-2.5263	0.0233	797.830
0.7443	70.523	0.0032	-2.5016	0.0164	923.981
0.7856	75.840	0.0034	-2.4701	0.0110	1081.571
0.8261	82.941	0.0037	-2.4312	0.0069	1282.154
0.8671	94.067	0.0042	-2.3765	0.0038	1552.685
0.9081	112.856	0.0050	-2.2975	0.0018	1960.063
0.9492	146.631	0.0066	-2.1838	0.0005	2852.625
0.9902	362.478	0.0162	-1.7907	0.0000	6240.102

Datos generados para determinar la isoterma de adsorción, gráfica BET y gráfica Dubinin Radushkevick para el catalizador 0,25 (Ni/(Ni+Fe))/SiO₂

P/Po	V(STP) (cc/g)	X (mol/g)	Log(X)	Log ² (Po/P)	BET
0.005	21.222	0.0009	-3.0232	5.2947	5.301
0.0461	32.258	0.0014	-2.8413	1.7857	33.538
0.0872	36.369	0.0016	-2.7892	1.1225	58.801
0.1284	39.35	0.0018	-2.755	0.7947	83.807
0.1695	41.822	0.0019	-2.7286	0.5942	109.245
0.2108	44.084	0.002	-2.7057	0.4572	135.637
0.2518	46.184	0.0021	-2.6855	0.3587	163.126
0.293	48.291	0.0022	-2.6661	0.2842	192.114
0.3342	50.434	0.0023	-2.6473	0.2266	222.8
0.3753	52.57	0.0023	-2.6292	0.1812	255.827
0.4178	55.18	0.0025	-2.6082	0.1437	291.133
0.4583	57.244	0.0026	-2.5922	0.1148	330.855
0.499	59.381	0.0027	-2.5763	0.0911	375.484
0.5408	62.14	0.0028	-2.5566	0.0713	424.268
0.5809	65.276	0.0029	-2.5352	0.0556	475.343
0.6213	68.561	0.0031	-2.5139	0.0427	535.68
0.6626	72.637	0.0032	-2.4888	0.032	605.236
0.7033	77.431	0.0035	-2.4611	0.0234	685.306
0.7445	83.649	0.0037	-2.4275	0.0164	779.811
0.7856	91.693	0.0041	-2.3876	0.011	894.576
0.8262	102.328	0.0046	-2.34	0.0069	1039.962
0.8671	118.379	0.0053	-2.2767	0.0038	1233.804
0.9081	145.22	0.0065	-2.188	0.0018	1523.24
0.9492	202.925	0.0091	-2.0426	0.0005	2061.27
0.9903	632.943	0.0283	-1.5486	0	3610.829

Datos generados para determinar la isoterma de adsorción, gráfica BET y gráfica Dubinin Radushkevick para el catalizador 0,0 (Ni/(Ni+Fe))/SiO₂

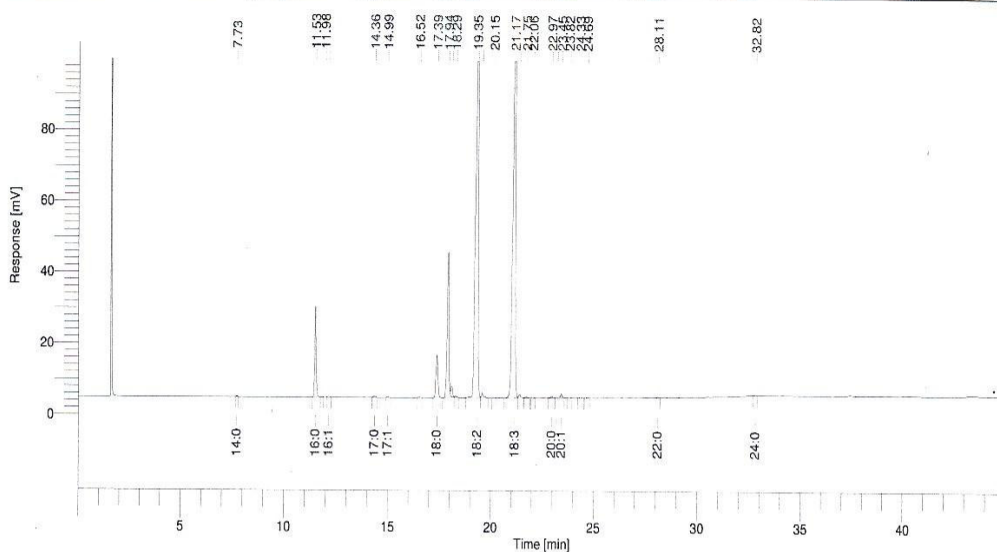
P/Po	V(STP) (cc/g)	X (mol/g)	Log(X)	Log²(Po/P)	BET
0.005	22.023	0.001	-3.0071	5.2947	5.108
0.0461	33.263	0.0015	-2.828	1.7857	32.525
0.0873	37.574	0.0017	-2.7751	1.1215	56.987
0.1283	40.648	0.0018	-2.7409	0.7953	81.058
0.1694	43.212	0.0019	-2.7144	0.5946	105.656
0.2106	45.524	0.002	-2.6917	0.4577	131.189
0.2518	47.706	0.0021	-2.6714	0.3587	157.922
0.293	49.843	0.0022	-2.6524	0.2842	186.132
0.3341	51.976	0.0023	-2.6342	0.2267	216.093
0.3752	54.139	0.0024	-2.6165	0.1813	248.306
0.4178	56.958	0.0025	-2.5944	0.1437	282.045
0.4576	59.053	0.0026	-2.5787	0.1153	319.817
0.5002	61.38	0.0027	-2.5619	0.0905	365.004
0.5395	64.016	0.0029	-2.5437	0.0718	409.685
0.5806	67.025	0.003	-2.5237	0.0558	462.369
0.6213	70.186	0.0031	-2.5037	0.0427	523.277
0.6623	74.082	0.0033	-2.4803	0.032	592.635
0.7034	78.584	0.0035	-2.4546	0.0233	675.575
0.744	84.046	0.0038	-2.4255	0.0165	774.092
0.7853	91.268	0.0041	-2.3897	0.011	897.143
0.8261	100.539	0.0045	-2.3476	0.0069	1057.73
0.8672	115.824	0.0052	-2.2862	0.0038	1262.116
0.9082	138.277	0.0062	-2.2092	0.0017	1601.642
0.9492	187.964	0.0084	-2.0759	0.0005	2225.337
0.9902	409.487	0.0183	-1.7377	0	5523.74

Page 1 of 2

Software Version : 6.3.1.0504
 Sample Name : 2
 Instrument Name : GC CLARUS 600
 Rack/Vial : 0/0
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 2

Date : 11/06/2009 09:23:58 p.m.
 Data Acquisition Time : 10/06/2009 01:36:58 a.m.
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : C:\DATA\ACIDOS GRASOS VEGETAL\2009\Junio 2009\09-06-2009\2.rst
 Sequence File : C:\DATA\OMEGAS\OMEGAS 2009\JUNIO 2009\09-06-2009\AG914512.seq



ACIDOS GRASOS

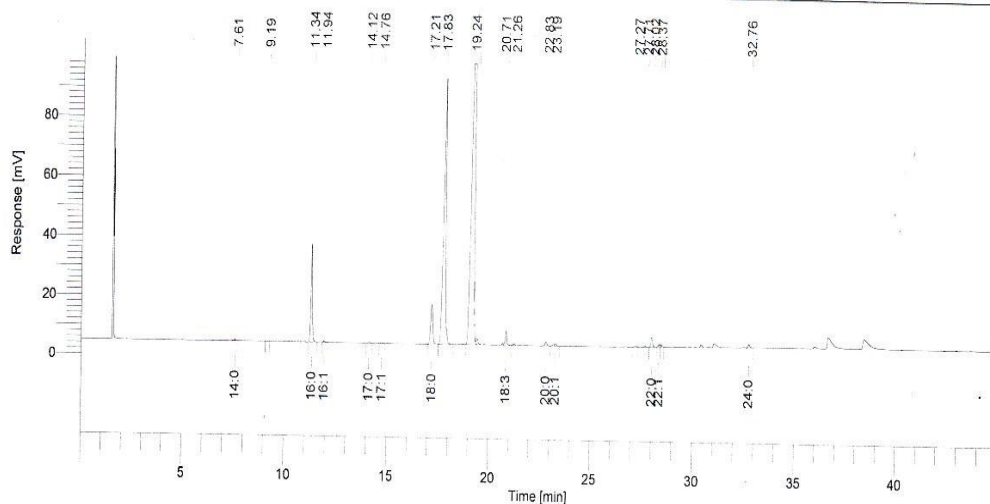
Peak #	Component Name	Time [min]	Area [μV-s]	Area [%]
-	8:0	2.366	0.00	0.0
-	10:0	3.369	0.00	0.0
-	12:0	5.195	0.00	0.0
1	14:0	7.733	629.33	0.0
2	16:0	11.525	120147.97	4.7
3		11.978	593.25	0.0
4	16:1	12.153	1186.63	0.0
5	17:0	14.363	2260.23	0.1
6	17:1	14.994	957.25	0.0
7		16.519	800.14	0.0
8	18:0	17.391	81524.59	3.2
	18:1	18.135	280787.69	10.9
12	18:2	19.347	942832.97	36.6
13		19.589	8651.40	0.3
14		20.155	1145.56	0.0
15	18:3	21.170	1114176.97	43.2
16		21.403	6726.65	0.3
17		21.753	2364.96	0.1
18		22.056	508.77	0.0
19	20:0	22.970	3266.65	0.1
20		23.213	775.00	0.0
21	20:1	23.446	5026.37	0.2
22		23.824	594.39	0.0
23		24.333	909.58	0.0

Page 1 of 2

Software Version : 6.3.1.0504
 Sample Name : m6
 Instrument Name : GC CLARUS 600
 Rack/Vial : 0/0
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 8

Date : 27/05/2010 08:04:46 p.m.
 Data Acquisition Time : 18/05/2010 06:14:49 a.m.
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : C:\DATA\ACIDOS GRASOS VEGETAL\2010\MAYO 2010\17-05-2010\m6.rst
 Sequence File : C:\DATA\ACIDOS GRASOS VEGETAL\2010\MAYO 2010\17-05-2010\172.seq



Peak #	Component Name	Time [min]	Area [uV*sec]	Area [%]
1	14:0	7.612	1470.53	0.1
2		9.194	420.72	0.0
3	16:0	11.335	157560.45	6.2
4	16:1	11.937	1617.25	0.1
5	17:0	14.120	1345.81	0.1
6	17:1	14.758	937.75	0.0
7	18:0	17.210	106758.81	4.2
18:1		17.835	726025.22	28.5
18:2		19.180	1470329.82	57.6
11		20.706	2751.53	0.1
12	18:3	20.852	24364.03	1.0
13		21.257	3076.03	0.1
14	20:0	22.829	8272.96	0.3
15		23.189	2537.80	0.1
16	20:1	23.299	5030.02	0.2
17		27.268	2031.11	0.1
18		27.709	2583.67	0.1
19	22:0	28.024	19202.93	0.8
20	22:1	28.365	4808.41	0.2
21		28.475	4451.03	0.2
22	24:0	32.756	6207.18	0.2
			2551783.08	100.0